

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel DEGOIS

Ingénieur Civil de la Métallurgie et des Mines

PREMIÈRE THÈSE

Etude du revenu à différentes températures de la phase bêta
retenue par trempe à l'eau dans les alliages U-Cr contenant de
0,37 à 4 atomes ‰ de chrome

DEUXIÈME THÈSE

Etude thermodynamique et cinétique du phénomène de précipitations
dans des alliages en phase solide

Soutenues le 9 Juillet 1962, devant la Commission d'Examen

MM. R. FAIVRE

Président

J. AUBRY

A. HEROLD

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel DEGOIS

Ingénieur Civil de la Métallurgie et des Mines

PREMIÈRE THÈSE

Etude du revenu à différentes températures de la phase bêta
retenue par trempe à l'eau dans les alliages U-Cr contenant de
0,37 à 4 atomes % de chrome

DEUXIÈME THÈSE

Etude thermodynamique et cinétique du phénomène de précipitations
dans des alliages en phase solide

Soutenues le 9 Juillet 1962, devant la Commission d'Examen

MM. R. FAIVRE

Président

J. AUBRY

A. HEROLD

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Doyen :

M. ROUBAULT

Assesseur :

M. AUBRY

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION

Professeurs honoraires :

MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN, CHEVALLIER

Maîtres de conférences honoraires :

MM. RAUX, LIENHART

PROFESSEURS

MM. URION, Chimie biologique	LIONS, M.M.P.
DELSARTE, Analyse supérieure	SUHNER, Physique expérimentale
ROUBAULT, Géologie	HILLY, Géologie
VEILLET, Biologie animale	LE GOFF, Génie chimique
ECHEVIN, Botanique	CHAPON, Chimie biologique
BARRIOL, Chimie théorique	HEROLD, Chimie industrielle
BIZETTE, Physique	SCHWARTZ, Exploitation minière
GUILLEN, Electronique	GAYET, Physiologie
GIBERT, Chimie physique	MANGENOT, Phytopathologie
HERVE, Calcul diff. et intégral	MALAPRADE, Chimie
LEGRAS, Mécanique rationnelle	HADNI, Physique
DAVID, Chimie organique	DELAMARE-DEBOUTEVILLE, Zoologie
BOLFA, Minéralogie	BONVALET, Mécanique physique
NICLAUSE, Chimie	Mme ROIZEN, Physique
FAIVRE, Physique appliquée	KERN, Minéralogie
AUBRY, Chimie minérale	BASTICK, Chimie
DUVAL, Chimie	DUCHAUFOR, Pédologie
COPPENS, Radiogéologie	NEEL Chimie ind. organique
FRUHLING, Physique	

MAITRES DE CONFERENCES

MM. WERNER, Botanique	VUILLAUME, Psychophysiologie
GARNIER, Agronomie	PLAN, Mécanique physique
REGNIER, Physico-chimie	Mme BASTICK, Chimie M.P.C. (Epinal)
WEPPE, Minéralogie appliquée	GUDEFIN, Physique
BERNARD, Géologie	HORN, Physique
RENARD, Physique théor. et nucl.	CERF, Mathématiques générales
CONDE, Zoologie	FRENTZ, Biologie animale
GOSSE, Génie chimique	Mme HERVE, Math. (propédeutique)
CHAMPIER, Physique	AUROUZE, Paléontologie
GAY, Chimie biologique	FELDEN, Physique M.P.C. (Epinal)
ROCCI, Géologie	

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. MARI Chimie (I.S.I.N.)	EYMARD Math. (propédeutique)
LAFON Physique (I.S.I.N.)	DANYSZ Mécanique physique (ISIN)

Secrétaire principal : M. CARON

A MA FEMME

A MA FILLE

Témoignage de profonde affection.



INTRODUCTION

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René FAIVRE

Directeur Scientifique de l'Ecole
Nationale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines de Nancy

HOMMAGE RESPECTUEUX.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547403_0022

INTRODUCTION

L'étude du comportement thermique de l'uranium révèle l'existence de trois variétés allotropiques :

- l'uranium α , orthorhombique, stable aux températures inférieures à 668° C,
- l'uranium β , quadratique, stable entre 668 et 774° C,
- l'uranium γ , cubique centré, stable entre 774 et 1130° C (point de fusion).

Les températures des transformations $\gamma \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$ dépendent de la vitesse de refroidissement. Duwez [1] a montré que pour une vitesse de refroidissement de 6500° C par seconde, les transformations $\gamma \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$ ont lieu respectivement à 585 et 405° C. Malgré cet abaissement de température très important (189° C pour la transformation $\gamma \longrightarrow \beta$ et 263° C pour la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$), il n'est pas possible de retenir les phases γ ou β à la température ambiante dans l'uranium pur.

Pour conserver ces phases, il est nécessaire d'allier l'uranium

L'addition de chrome à l'uranium fournit le diagramme d'équilibre représenté sur les figures 1 et 2 [2] [3]. On s'aperçoit que le chrome ne forme pas de composé intermétallique avec l'uranium et qu'il est assez peu soluble dans les trois phases, γ , β et α . Pratiquement insoluble dans la phase α à la température ordinaire, il l'est plus dans la phase β et surtout dans la phase γ . La trempe de solutions solides de chrome, soit dans l'uranium γ , soit dans l'uranium β permet de retenir la phase β à la température ambiante. J. Delaplace [4] a étudié le revenu isotherme à la température ordinaire de la phase β conservée par trempe.

Dans cette étude, nous avons effectué des revenus à différentes températures comprises entre 100 et 600° C. Notre technique de trempe à l'eau, suivie de revenu et maintien isotherme, nous a permis, de tracer des courbes TTT qui sont voisines de celles que White [5] avait obtenues par trempe étagée depuis le domaine β .

L'observation dilatométrique de cette transformation nous a permis, en outre, une étude cinétique très complète nous conduisant à la détermination, par différents procédés, des énergies d'activation

Nos recherches ont porté sur les alliages uranium-chrome indiqués sur la figure 2 et contenant :

- 0,37 atomes % de chrome (0,08 % en poids)
- 0,6 atomes % de chrome (0,13 % en poids)
- 2 atomes % de chrome (0,44 % en poids)
- 4 atomes % de chrome (0,90 % en poids)

Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur René FAIVRE, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique, Directeur Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy. La bienveillante sollicitude qu'il nous a toujours témoignée et les conseils éclairés qu'il nous a prodigués nous ont permis de réaliser ce travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs AUBRY et HEROLD qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Nous tenons à exprimer nos sentiments de très profonde gratitude à Monsieur SALESSE Chef du Département de Métallurgie et à Monsieur CABANE Chef du service de recherches de métal-

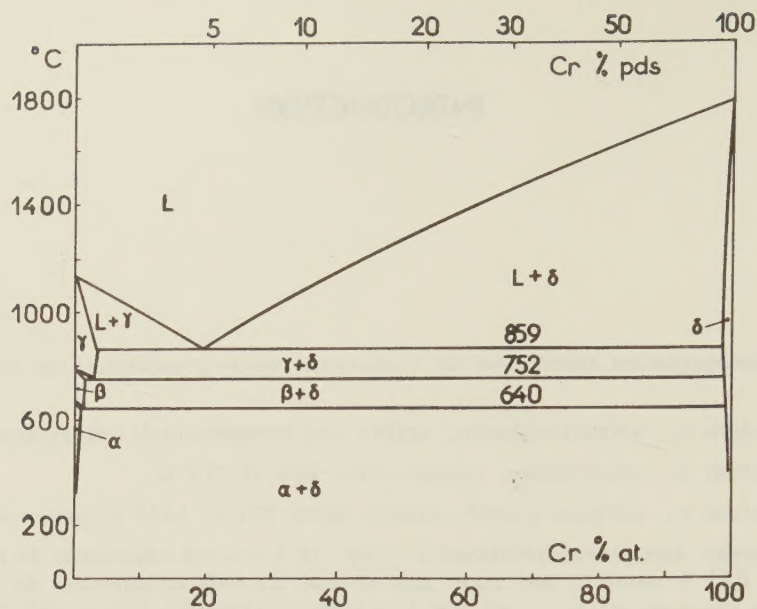


Fig. 1 - Diagramme d'équilibre uranium-chrome d'après H. A. SALLER et F. A. ROUGH (2).

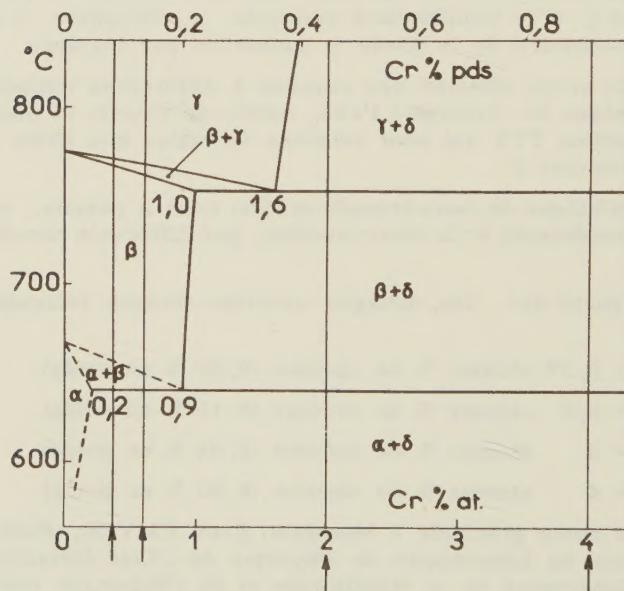


Fig. 2 - Diagramme d'équilibre uranium-chrome (faibles teneurs en chrome) d'après O. S. IVANOV et T. A. BADAJEVA (3). Les flèches indiquent les compositions des alliages étudiés dans ce travail.

lurgie physique et chimique du Commissariat à l'Energie Atomique pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à notre travail.

Nos remerciements vont également à tous nos camarades de laboratoire ; les discussions que nous avons eues nous ont été d'une grande utilité. Nous remercions aussi tous les techniciens du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique.

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I - ELABORATION DES ALLIAGES

Les alliages uranium-chrome ont été élaborés au Département de Métallurgie du Commissariat à l'Energie Atomique sous la direction de Monsieur CABANE que nous tenons à remercier très sincèrement ici.

Ceux dont la teneur en chrome est inférieure à 1 at. % ont été préparés dans un four à arc fonctionnant en atmosphère d'argon. Les alliages plus riches ont été obtenus au four à induction sous vide. Le refroidissement brutal provoqué par la sole de cuivre du four à arc maintiendrait ces alliages en phase β fragile et créerait de nombreuses fissures rendant les lingots pratiquement inutilisables.

II - USINAGE DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont usinés au tour sous un arrosage abondant afin d'éviter l'inflammation des tournures d'uranium.

Nous utilisons deux types d'éprouvettes :

1/ Eprouvettes dilatométriques

Ce sont des cylindres de 4 mm de diamètre et de 30 mm de longueur.

Dans le cas des alliages à faible teneur en chrome (0,37 et 0,6 at. %), nous avons pu percer l'éprouvette d'un trou coaxial de 1,5 mm de diamètre, 15 mm de profondeur et taraudé sur 5 mm, qui permet le passage étanche d'un couple thermoélectrique destiné à enregistrer la loi de refroidissement. Cet usinage de précision n'est pas possible dans le cas des alliages contenant plus de 1 atome % de chrome.

Nous avons pu effectuer un contrôle de l'évolution de la structure des échantillons en effectuant un examen quasi non destructif de leur extrémité par micrographie et par diffraction des rayons X (chambre Seeman-Bohlin par réflexion). Cependant, pour une étude structurale plus précise, nous avons préféré employer des plaquettes dont la surface est suffisante pour que l'on puisse utiliser toute la largeur du faisceau de rayons X du montage goniométrique de Berthold à compteur de Geiger. Ces plaquettes, coupées en quatre, constituent des échantillons micrographiques dont la planéité est très supérieure à celle des extrémités des éprouvettes dilatométriques.

2/ Plaquettes destinées à l'étude structurale

Ce sont des disques de 16 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur qui permettent de réaliser des conditions de trempe assez voisines de celle auxquelles sont soumis les échantillons dilatométriques, comme le prouve la comparaison des micrographies et des clichés de rayons X obtenus dans les deux cas. Ces plaquettes conviennent très bien à la préparation des répliques de microscopie électronique que nous avons utilisées dans la recherche de précipités de chrome dans les alliages à faible teneur.

III - DISPOSITIF DE TREMPE

Nous utilisons le dispositif mis au point par R. Bigot [6] et déjà utilisé par J. Delaplace [4], qui permet le chauffage sous vide ou sous atmosphère d'argon, puis la trempe sous atmosphère inerte, soit dans un bain liquide, soit par un courant gazeux et l'enregistrement [4][7][8] des

variations de température de l'échantillon au cours du refroidissement. Dans notre étude, nous nous sommes limité au refroidissement dans l'eau à 20° C.

Les échantillons de dilatométrie contenant 0,37 et 0,6 at. % de chrome sont fixés dans le four grâce au dispositif classique [6] [4]. Tous les autres échantillons sont simplement suspendus à l'aide d'un fil de molybdène de 1 mm de diamètre. Ce procédé ne permet évidemment pas d'enregistrer la température de l'éprouvette au cours du refroidissement.

IV - DILATOMETRES DE REVENU

Nous étudions le revenu d'alliages trempés, soit en chauffage continu en utilisant un dilatomètre Chévenard, soit en condition isotherme, avec un dilatomètre électronique.

1/ Chauffage continu

Le dilatomètre employé est un dilatomètre Chevenard à enregistrement photographique, modifié dans nos laboratoires de façon à pouvoir opérer sous vide ou sous atmosphère contrôlée [9].

2/ Revenu isotherme

Nous utilisons un dilatomètre à capteur électromagnétique de déplacement. Le procédé d'amplification électronique des variations de longueur a déjà été décrit [10] [4].

Les figures 3 et 5 représentent l'appareil que nous avons construit. Il comprend un ensemble fixe (figure 3) et un ensemble mobile (figure 5). L'échantillon est maintenu verticalement entre une base fixe et une tige mobile liée au capteur de déplacement. Tout cet équipement est construit en silice. L'éprouvette est portée à la température désirée par immersion dans un bain métallique. Les variations de longueur sont enregistrées, après amplification convenable, soit sur un tube cathodique (transformations très rapides), soit à l'aide d'un galvanomètre enregistreur à suiveur despot.

L'ensemble fixe (figure 3) est composé d'une tige de silice (A) ayant la forme d'un U, soudée à l'araldite (B) sur une pièce métallique (C) maintenue à température constante par une circulation d'eau. Le capteur de déplacement (D) est fixé rigidement sur cette pièce (C). L'échantillon (E) repose sur la base de la tige (U). Une tige de silice (F) s'appuie sur l'éprouvette (E) et transmet les variations de longueur au palpeur (G) du capteur de déplacement (D).

L'ensemble mobile (figure 5) est constitué d'un four électrique (H), contenant un bain métallique (I), parfaitement équilibré par les contrepoids (J).

Le mouvement de translation verticale du four entraîne l'immersion de l'échantillon dans le bain métallique. Les supports de la partie fixe et de la partie mobile sont totalement indépendants ; de ce fait l'échantillon ne subit aucune secousse lors de la mise en place du bain.

Nous utilisons deux systèmes différents (figure 4) pour assurer la fixation de l'éprouvette sur le dilatomètre.

- cas des alliages à 0,37 et 0,6 at. % de chrome (figure 4a)

Nous avons vu précédemment que les échantillons usinés dans ces alliages possédaient un trou coaxial taraudé sur 5 mm. Nous vissons donc sur l'éprouvette une tige de molybdène (K) qui entre avec un jeu suffisant dans la tige de silice (F), laquelle vient reposer sur l'échantillon (E).

- cas des alliages à 2 et 4 at. % de chrome (figure 4b).

La pièce (L) est emboîtée sur l'échantillon (E), la vis de serrage (M) assure la rigidité de l'ensemble, la tige de silice (F) pénètre sans frottement excessif dans la pièce (L) et repose sur l'extrémité supérieure de l'échantillon (E)

V - MANIPULATION

1/ Chauffage et trempe de l'éprouvette

Le chauffage se fait sous vide ou sous atmosphère d'argon.

a) Chauffage sous vide

L'échantillon étant fixé à son support, nous faisons le vide dans le four à l'aide d'une pompe primaire à palettes puis d'une pompe secondaire à diffusion d'huile ; lorsque la pression est infé-

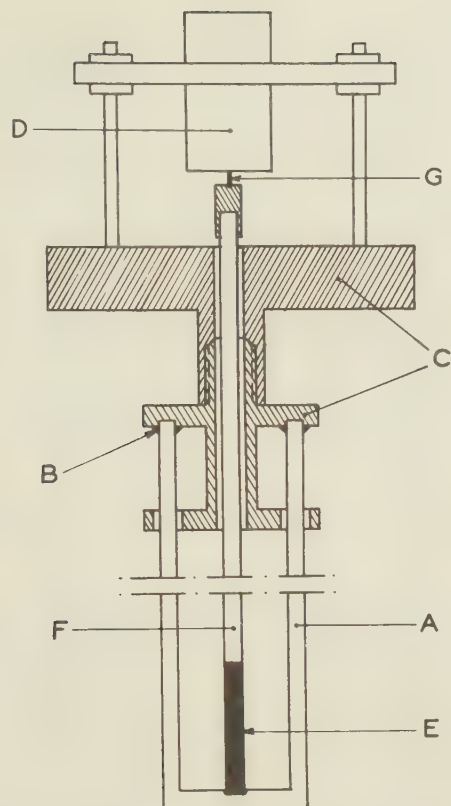


Fig. 3 - Dilatomètre de revenu : ensemble fixe

A - tige de silice fixe en forme de U, B - araldite, C - pièce métallique refroidie par circulation d'eau, D - capteur de déplacement, E - éprouvette dilatométrique, F - tige de silice transmettant les variations de longueur de l'échantillon (E) au palpeur (G) du capteur de déplacement (D), G - palpeur du capteur de déplacement.

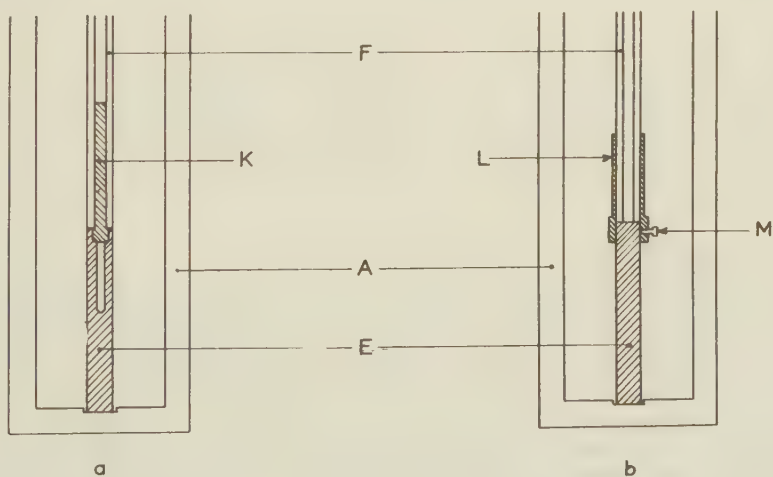


Fig. 4 - Dilatomètre de revenu : dispositifs de fixation de l'échantillon

a) - Echantillons faciles à usiner (0,37 et 0,60 at. Cr %). Un trou coaxial permet de loger la soudure d'un couple thermoélectrique, b) - Echantillons difficiles à usiner (2 et 4 at. Cr %). A - tige de silice fixe en forme de U, E - éprouvette dilatométrique, F - tige de silice transmettant les variations de longueur de l'échantillon (E) au palpeur (G) du capteur de déplacement (D), K - tige de molybdène vissée sur l'échantillon (E), L - manchon métallique solidaire de l'échantillon (E), M - vis de serrage assurant la fixation du manchon (L) sur l'échantillon (E).

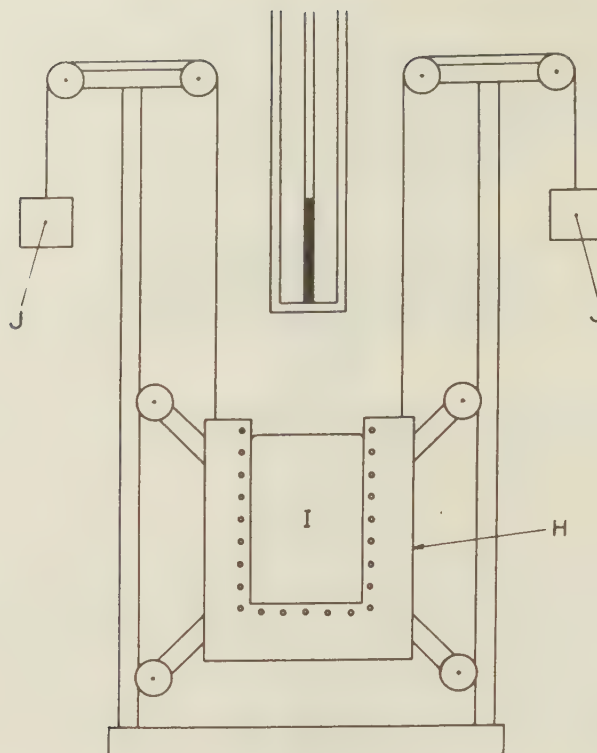


Fig. 5 - Dilatomètre de revenu : schéma de l'ensemble mobile.
H - four mobile contenant le bain métallique (I). I - bain métallique. J - contrepoids.

rieure à 10^{-4} mm de mercure nous commençons le chauffage. La température de 720°C , atteinte en 2 heures environ, est maintenue pendant 30 minutes (une durée plus longue s'étant avérée inutile). Nous effectuons alors le refroidissement à l'eau après avoir introduit de l'argon Nertal dans le four.

b) Chauffage sous argon

Nous répétons trois fois les opérations suivantes : pompage jusqu'à un vide de $3 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure, remplissage du four avec de l'argon. Après le troisième lavage à l'argon nous faisons subir à l'échantillon le même traitement thermique que précédemment.

Ces deux procédés nous ont donné des résultats identiques ; le deuxième présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide.

2/ Dilatométrie isotherme

La mise en place de l'échantillon trempé sur le dilatomètre de revenu dure quelques minutes. La durée de ce maintien à la température ambiante peut être négligée : J. Delaplace [4] a montré que la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ ne commence, pour les faibles teneurs en chrome que nous avons étudiées, qu'après un séjour d'une dizaine d'heures à cette température.

Nous enregistrons les variations de longueur de l'échantillon en fonction du temps à l'aide d'un millivoltmètre SEFRAM à suiveur de spot. La vitesse de déroulement du papier enregistreur peut varier de 1, 2 à 300 mm par minute. L'échantillon est immergé dans le bain métallique par déplacement vertical du four. Nous contrôlons la durée de mise en température de l'échantillon par l'enregistrement de sa longueur après immersion dans le bain (figure 6). La dilatation dure 5 secondes environ pour des températures du bain comprises entre 450 et 600°C , et moins de 3 secondes pour des températures comprises entre 100 et 250°C . La température du bain est maintenue constante à $\pm 1^{\circ}\text{C}$ grâce à un stabilisateur électronique de tension qui alimente le four de chauffage en tension constante. Le bain métallique protège l'échantillon contre l'oxydation. Dès que l'essai est terminé nous abaissons le four et refroidissons l'éprouvette sous un jet d'eau froide.

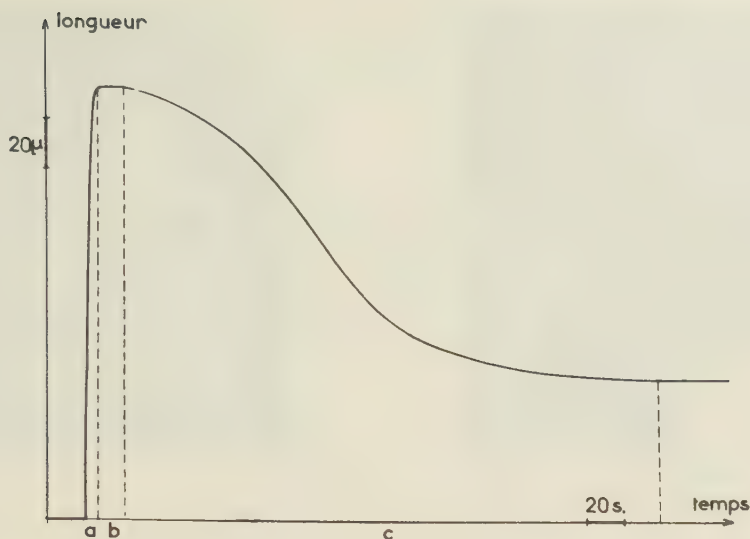


Fig. 6 - Enregistrement dilatométrique complet au cours du revenu d'un alliage uranium-chrome
a) - mise à température, b) - période d'incubation, c) - transformation $\beta \rightarrow \alpha$

VI - PROCÉDES D'IDENTIFICATION DES PHASES

1/ Micrographie

a) Polissage

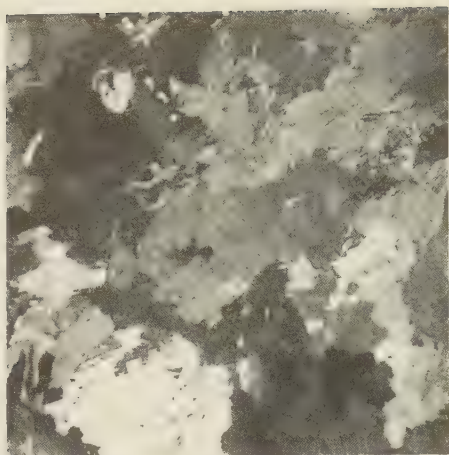
Les échantillons sont polis mécaniquement sous l'eau afin d'éviter tout échauffement susceptible d'accélérer la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Nous effectuons ensuite un polissage électrolytique à l'aide d'un bain acéto-chromique. Les caractéristiques de ce polissage sont les suivantes :

- <u>Composition du bain</u> :	- anhydride chromique	50 grammes
	- acide acétique cristallisable	600 cm ³
	- eau	60 cm ³
	- tension	30 volts
	- durée	2 à 5 minutes

b) Examen au microscope

Il est possible, grâce à l'anisotropie des phases α et β , de distinguer les cristaux de ces deux phases en lumière polarisée. La phase α se présente sous la forme de cristaux aux contours irréguliers et fortement contrastés (figure 7a). Les cristaux de phase β ont des contours plus réguliers et moins marqués ; ils sont d'autre part moins contrastés que les cristaux α (figure 7b).

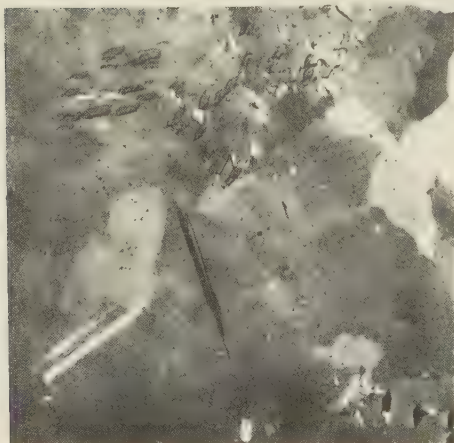
Le polissage électrolytique attaque suffisamment les joints des grains α pour permettre de les distinguer dans une matrice β en lumière ordinaire (figure 7c et d). Toutefois l'examen en lumière polarisée est nécessaire pour identifier avec une plus grande certitude les phases α et β . Cette étude micrographique n'est évidemment qu'une méthode d'appoint pour l'identification des phases, la diffraction des rayons X restant le seul procédé vraiment sûr pour l'analyse des phases en présence.



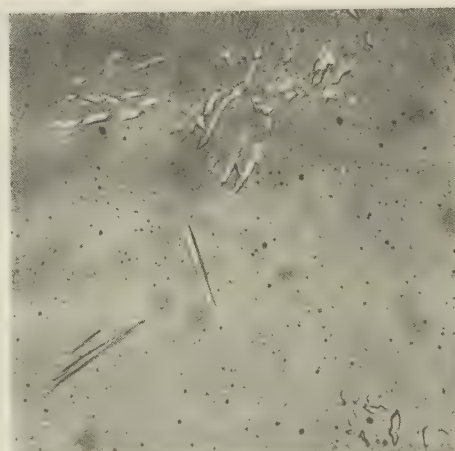
a



b



c



d

Fig. 7 - Comparaison micrographique des phases α et β .

a) phase α - lumière polarisée $\times 150$. b) phase β - lumière polarisée $\times 150$. c) phase α dans une matrice β - lumière polarisée $\times 150$. d) phase α dans une matrice β - lumière naturelle $\times 150$. Même plage que pour la figure 7c précédente.

La phase α est formée de grains déchiquetés présentant en lumière polarisée un très grand contraste. La phase β donne des cristaux souvent peu contrastés et dont les contours sont arrondis. Lorsqu'elle apparaît dans une matrice β , la phase α se présente sous la forme d'aiguilles.

2/ Diffraction des rayons X

Avant examen, afin d'altérer le moins possible la structure de l'échantillon, nous n'effectuons qu'un décapage électrolytique à l'aide du bain cité ci-dessus.

a) Chambre photographique

Nous utilisons une chambre Seeman-Bohlin associée à un monochromateur à lame de quartz courbe. Nous avons opéré par réflexion sous une incidence de 37° . Malgré la rotation de l'échantillon cylindrique autour de son axe pendant l'exposition, les temps de pose restent élevés (20 heu-

res environ). Les alliages à faible teneur en chrome ne restent pas en phase β pendant une durée aussi longue. Les clichés montrent donc des raies dues à la phase α formée après trempe. L'emploi du goniomètre de Berthold à compteur de Geiger permet l'obtention de clichés de la phase β seule.

b) Goniomètre de Berthold à compteur

Le principe est représenté sur le schéma de la figure 8. Le faisceau incident monochromatisé et focalisé à l'aide d'une lame de quartz courbe a une direction fixe. L'échantillon tourne d'un angle θ tandis que le compteur destiné à recueillir le faisceau diffracté tourne d'un angle 2θ . Un millivoltmètre enregistreur trace la courbe intensité du faisceau diffracté capté par le compteur en fonction de θ . Le court-circuitage tous les $1/10$ de degré de la différence de potentiel envoyée sur le millivoltmètre fournit l'étalonnage de l'axe θ .

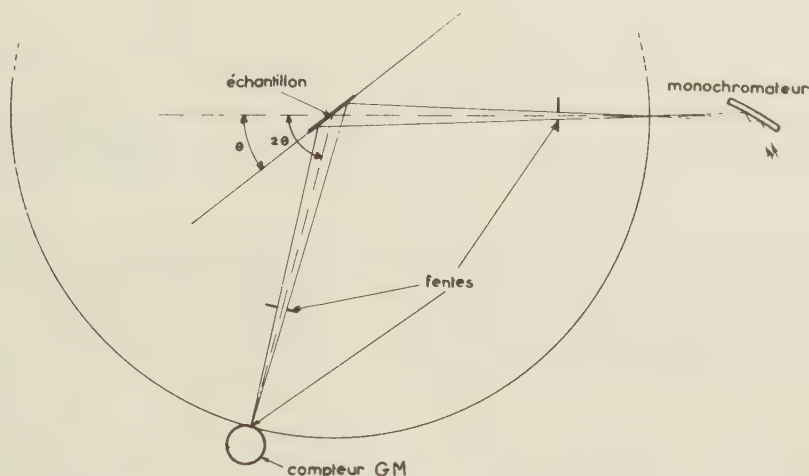


Fig. 8 - Schéma du montage goniométrique de Berthold à compteur.

Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport à la méthode photographique.

- Le cliché s'enregistre directement sous nos yeux,
- La modification pratiquement instantanée de la sensibilité du système enregistreur permet la détection de raies très faibles et de raies très fortes sur un même cliché.
- Les raies sont déterminées par la mesure des angles et des intensités, ce qui est très appréciable surtout dans un mélange de deux phases.
- L'examen se fait pour des angles de Bragg variant de 5 à 85° au lieu de 28 à 77° avec la chambre photographique.
- Les durées d'exposition sont nettement diminuées : l'enregistrement complet, pour θ variant de 15 à 75° (domaine pratique d'utilisation dans le cas de cette étude) dure une heure : l'enregistrement de deux raies préalablement repérées demande 10 minutes environ. Nous avons donc pu saisir ainsi la phase β dès le début de son revenu.

CHAPITRE II

ÉTUDE CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS

I - ETUDE PRELIMINAIRE ANALYSE THERMODILATOMETRIQUE EN TEMPERATURE CROISSANTE

Nous avons comparé la courbe dilatométrique d'un alliage uranium-chrome à 0,37 at. % de chrome de structure α (figure 9b) à celle de l'uranium pur (figure 9a.) Nous avons ensuite tracé les courbes dilatométriques d'alliages à 0,6 et 2 at. % de chrome trempés depuis le domaine β (figures 10 a et b).

Les transformations de l'alliage à 0,37 at. % de chrome sont identiques à celles de l'uranium pur. Les températures de transformation sont légèrement déplacées et l'hystérésis de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est beaucoup plus importante dans l'alliage. D'autre part l'anisotropie de dilatation de la phase α est très marquée dans le cas de l'uranium pur et indiscernable dans celui de l'alliage. Cela tient à ce que l'alliage possède une cristallisation beaucoup plus fine et que la condition d'isotropie statistique est pratiquement réalisée. L'examen micrographique confirme ce fait d'ailleurs bien connu.

Les courbes de la figure 10 mettent en évidence le revenu de la phase β dans les alliages à 0,6 et 2 atomes % de chrome. On voit qu'à la vitesse de chauffage de 1° C par minute utilisée, l'alliage à 0,6 atomes % de chrome se transforme entre 80 et 120° C et l'alliage à 2 atomes % de chrome entre 400 et 470° C. Cette observation permet de fixer approximativement les températures des expériences de revenu isotherme vers 100° C pour les alliages à teneur inférieure à 0,6 atomes % de chrome et vers 500° C pour les alliages à forte teneur.

II - TRACE DES COURBES TTT PAR TREMPE ET REVENU

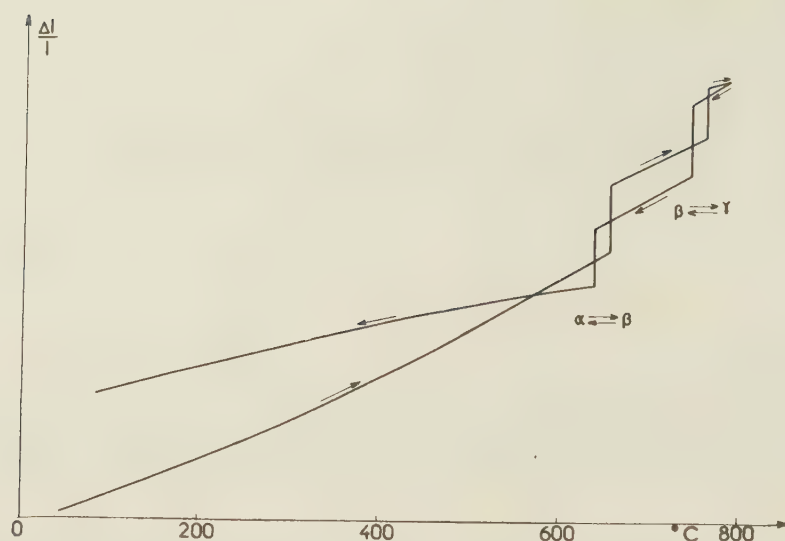
L'échantillon trempé à l'eau depuis le domaine β est porté à la température de revenu en un temps qui dure de 3 à 5 secondes (figure 6). C'est l'instant où l'équilibre thermique est atteint qui est pris comme origine des temps. On observe (figure 11) que la longueur de l'échantillon reste constante depuis le temps $t = 0$ jusqu'au temps $t = t_d$. Il se produit une contraction liée à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ [figure 10 a et b, examens par micrographie et rayons X (chapitre III)] depuis l'instant t_d jusqu'à l'instant t_f à partir duquel la longueur de l'échantillon reste à nouveau constante.

La courbe de la figure 11 est la transformée semi-logarithmique (abscisses) de la courbe dilatométrique expérimentale. Sa forme est pratiquement la même pour les différentes compositions d'alliage que nous avons étudiées. Cette constatation est importante car elle permet d'attribuer une équation de même forme à la loi de transformation de la phase β des différents alliages (voir paragraphe III). Pour le tracé des courbes TTT nous nous sommes contenté d'utiliser les points t_d début de transformation et t_f fin de transformation.

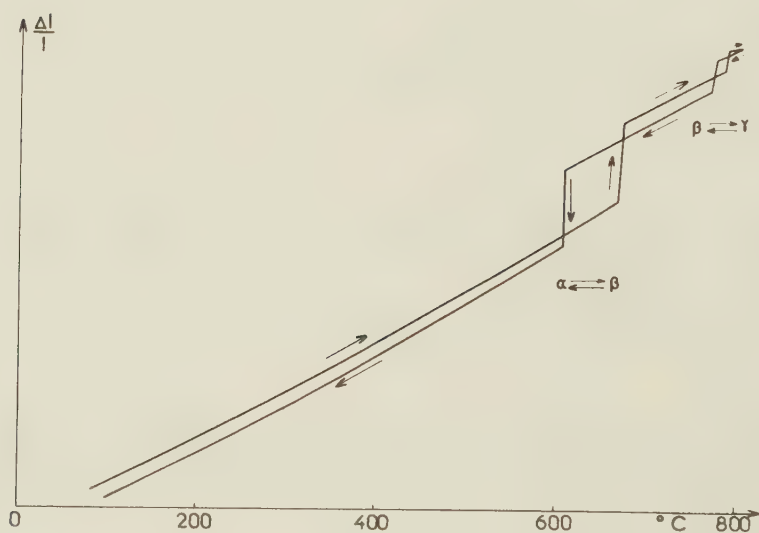
1/ Alliages à 0,37 et 0,6 at. % de chrome

Les courbes TTT que nous obtenons par trempe et revenu (figures 12 et 13) sont voisines de celles que White [5] avait déterminées par trempe étagée depuis le domaine β . Le tableau 1 et la figure 14 permettent de comparer les résultats obtenus par cet auteur et par nous-même dans le cas des alliages à 0,6 atomes % de chrome.

On remarquera tout d'abord que la méthode de trempe et revenu ne permet d'atteindre que la partie inférieure des courbes. Notre étude a été pratiquement limitée à la température de 300° C : la décomposition de la phase β est si rapide qu'elle se produit pendant la mise en température au niveau du "nez inférieur" des courbes de White (figure 14)



a



b

Fig. 9 - Courbes d'analyse thermodynamométrique en température croissante :
a) - de l'uranium pur. b) - de l'alliage uranium-chrome à 0,37 atomes % de chrome
On observera dans le cas des alliages la forte hystérésis de la transformation $\beta \rightleftharpoons \alpha$

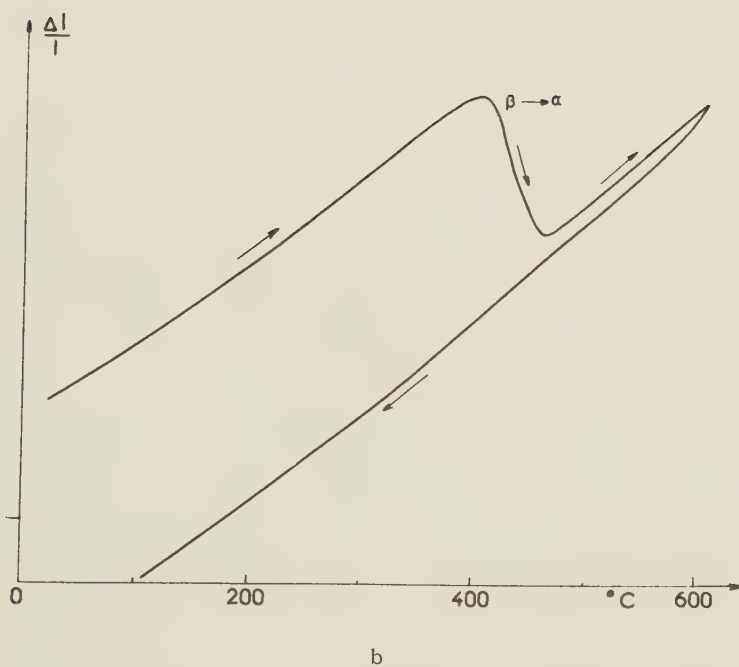
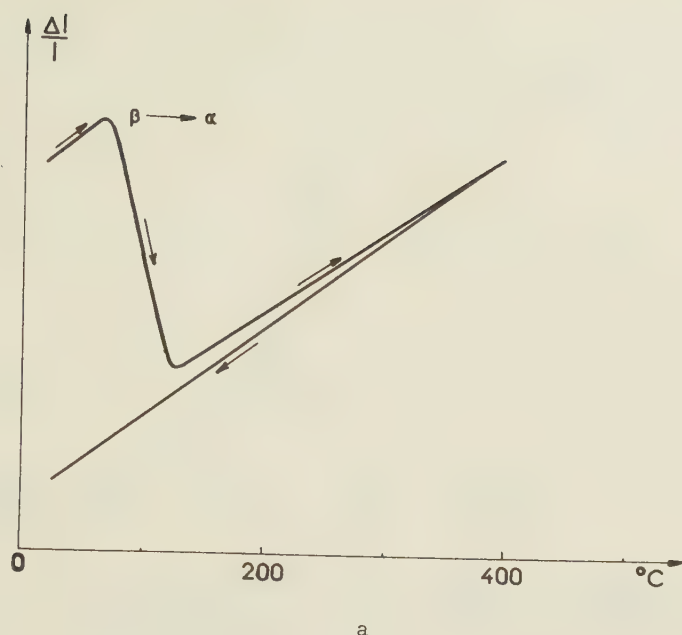


Fig. 10 - Courbes d'analyse thermodynamique en température croissante d'un échantillon trempé à l'eau depuis le domaine β :
a) - alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome. b) - alliage uranium-chrome à 2 at. % de chrome.

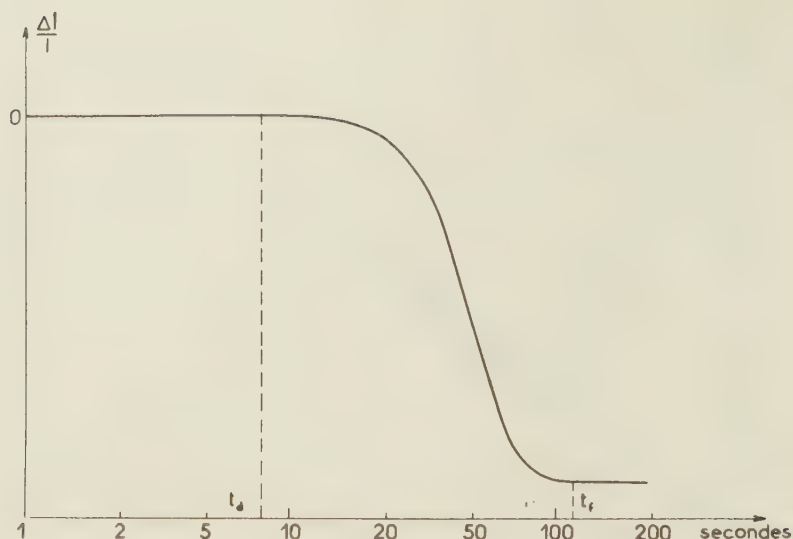


Fig. 11 - Transformée semilogarithmique de la courbe d'enregistrement dilatométrique au cours du revenu isotherme d'un alliage uranium-chrome trempé :
en ordonnées, contraction unitaire $\frac{\Delta l}{l}$ - en abscisses le logarithme du temps.

Tableau I

Comparaison des instant t_d (début de transformation) et t_f (fin de transformation) obtenus par trempe étagée (résultats de White [5]) et par trempe et revenu (présente étude) sur l'alliage à 0,6 at. % de chrome.

Température de revenu en °C	Temps pour le début de la transformation t_d en secondes		Temps pour la fin de la transformation t_f en secondes	
	trempe étagée (White [5])	trempe et revenu (présente) étude	trempe étagée (White [5])	trempe et revenu (présente) étude
100	600	450	4680	1900
150	60	42	500	200
200	11	6	70	35
250	< 6	1,1	42	8

D'autre part le tableau 1 et la figure 14 montrent que le temps d'incubation et la durée de la transformation sont nettement plus faibles dans le cas de la trempe et revenu que dans celui de la trempe étagée. Nous en donnons l'explication un peu plus loin.

Le tableau II et les figures 12 et 13 permettent de comparer les alliages à 0,37 et 0,6 atomes % de chrome. On voit que l'alliage le plus riche en chrome est de beaucoup le plus stable. Cette propriété est d'autant plus nette que la température de revenu est plus basse.

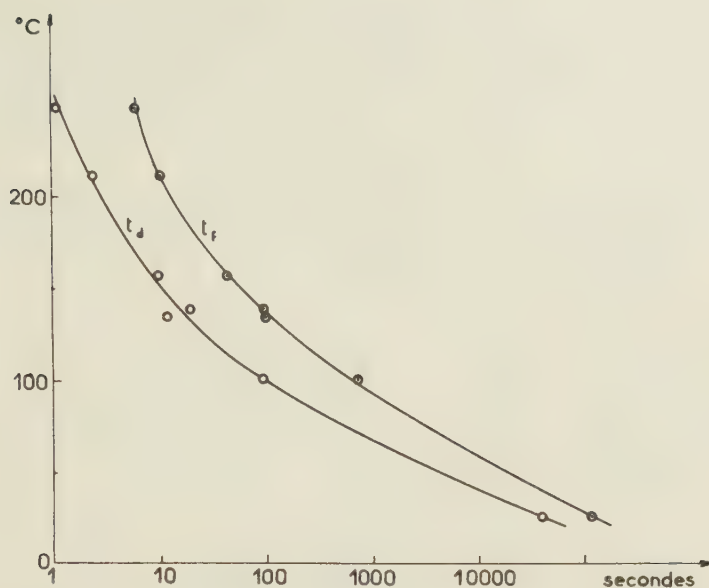


Fig. 12 - Courbe obtenue par trempe et revenu sur l'alliage à 0,37 atomes % de chrome.
- en abscisses le logarithme du temps. - en ordonnées la température.

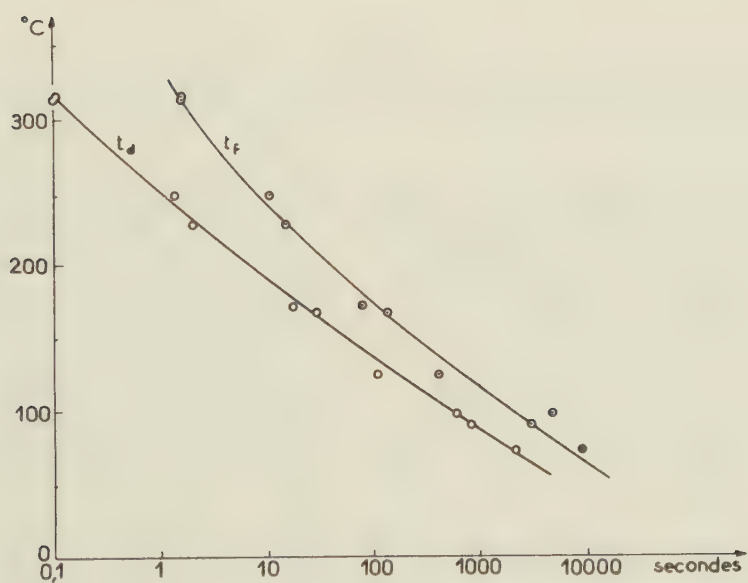


Fig. 13 - Courbe TTT obtenue par trempe et revenu sur l'alliage à 0,6 atomes % de chrome.
- en abscisses le logarithme du temps. - en ordonnées la température.

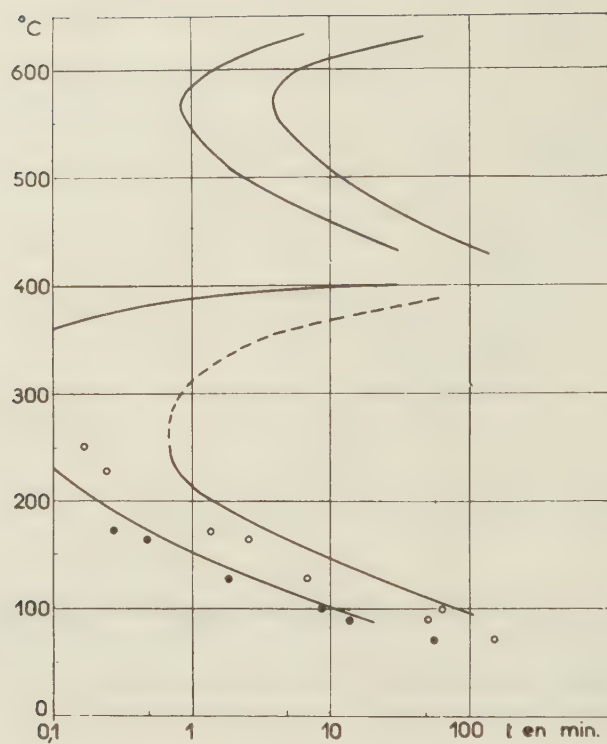


Fig. 14 - Comparaison des courbes TTT obtenues sur l'alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome :
- par trempe étagée (travaux de White (5)) : courbes en traits continus et discontinus. - par trempe et re-
venu (présente étude) : cercles noirs : début de transformation, cercles blancs : fin de transformation.

Tableau II

Influence de la teneur en chrome sur les instants t_d (début de transformation) et t_f (fin de transformation).

Température de revenu en °C	Temps pour le début de la transformation t_d en secondes		Temps pour la fin de la transformation t_f en secondes	
	0,37 at. %	0,6 at. %	0,37 at. %	0,6 at. %
100	100	450	780	1.900
150	10	42	54	200
200	2,4	6	13	35
250	1	1,1	6	8

2/ Alliages à 2 et 4 atomes % de chrome

Les courbes que nous avons obtenues figures 15 et 16 sont également analogues à celles de White [5]. Cependant la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ débute, par revenu, après un temps de maintien isotherme beaucoup plus court. Le tableau III permet de comparer nos résultats à ceux de White dans le cas de l'alliage à 4 at. % de chrome.

Tableau III

Comparaison des instants t_d (début de transformation) et t_f (fin de transformation) obtenus par trempe étagée (résultats de White [5]) et par trempe et revenu (présente étude) sur l'alliage à 4 at. % de chrome.

Température de revenu en °C	Temps pour le début de la transformation t_d en secondes		Temps pour la fin de la transformation t_f en secondes	
	trempe étagée (White [5])	trempe et revenu (présente) étude	trempe étagée (White [5])	trempe et revenu (présente) étude
450	1.300	50	6.200	460
500	260	9,5	1.230	47
550	62	3,5	350	12

On voit que la différence entre les résultats obtenus par les deux méthodes est encore plus nette que dans le cas des alliages à faible teneur.

Le tableau IV qui établit une comparaison entre les alliages à 2 et 4 atomes % de chrome fait apparaître un résultat inattendu : la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ est un peu plus rapide dans le cas de l'alliage à 4 atomes % que dans celui de l'alliage à 2 %.

Tableau IV

Influence de la teneur en chrome sur les instants t_d (début de transformation) et t_f (fin de transformation).

Température du revenu en °C	Temps pour le début de la transformation t_d en sec.		Temps pour la fin de la transformation t_f en sec.	
	2 at. %	4 at. %	2 at. %	4 at. %
500	15,5	9,5	75	47
550	5	3,5	27	12
600	2,5	1,5	14	6

Alors que l'action stabilisante du chrome croît avec la teneur tant que celle-ci reste inférieure à la solubilité limite dans la phase β (voir tableau II : alliages à 0,37 et 0,6 at. % de chrome), elle semble diminuer lorsque la quantité de chrome hors solution augmente (diagramme d'équilibre uranium-chrome : figure 2). Nous pensons que le précipité de chrome joue un rôle de "germe d'expulsion" du chrome de la phase β et accélère la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

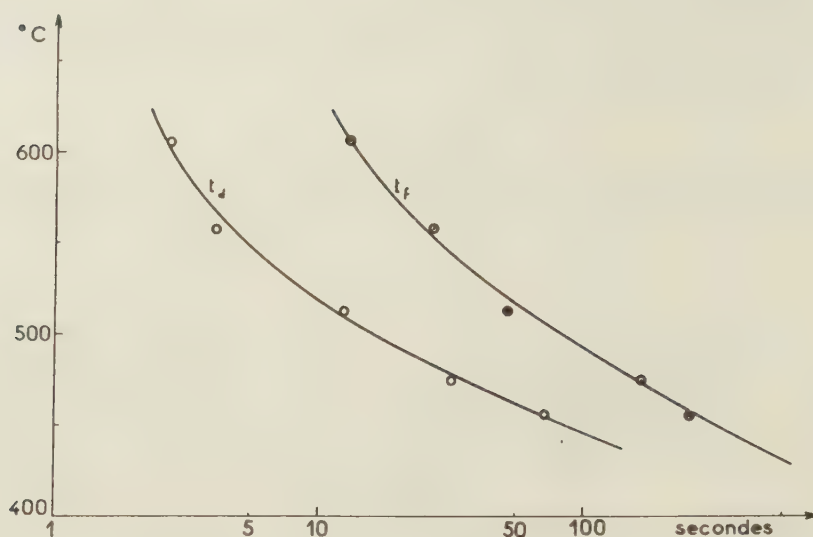


Fig. 15 - Courbe TTT obtenue par trempe et revenu sur l'alliage uranium-chrome à 2 atomes % de chrome.
- abscisses : logarithme du temps, - ordonnées : températures.

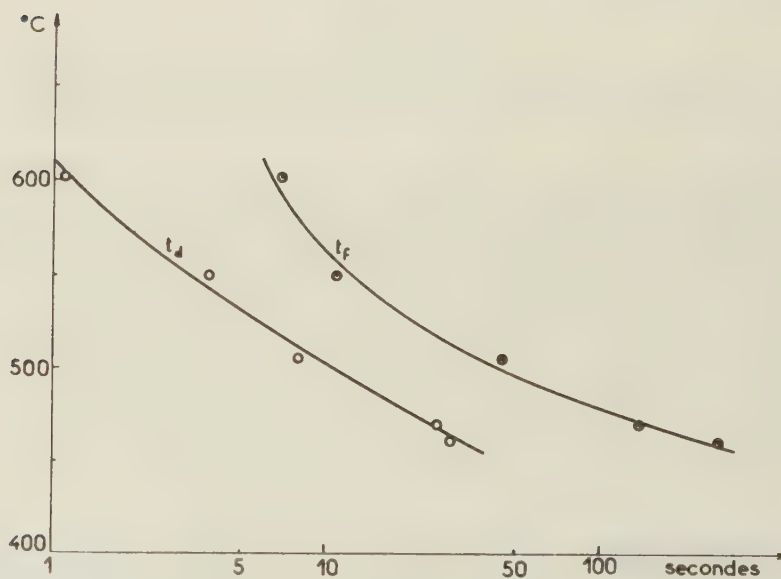


Fig. 16 - Courbe TTT obtenue par trempe et revenu sur l'alliage uranium-chrome à 4 atomes % de chrome.
- abscisses : logarithme du temps, - ordonnées : températures.

3/ Influence du procédé de mise en température sur la position des courbes TTT

Nous venons de montrer que le temps d'incubation (t_d) et la durée de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ ($t_f - t_d$) sont nettement différents suivant que l'on procède par trempe étagée ou par trempe et revenu. C. Collot [11] a obtenu des résultats semblables en opérant sur des alliages uranium-molybdène.

Dans les deux méthodes les traitements thermiques sont les suivants :

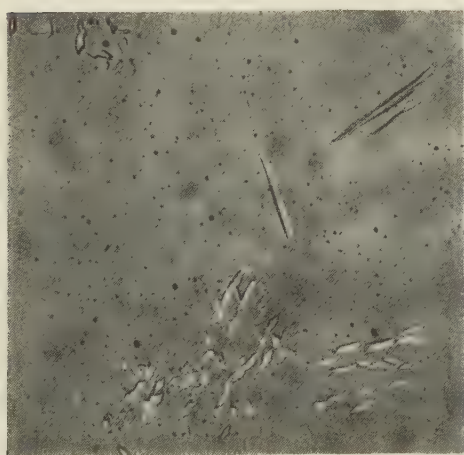
- trempe étagée : l'échantillon est refroidi de la température de trempe θ_T jusqu'à la température de revenu θ_R .

- trempe et revenu : l'échantillon est refroidi de θ_T à la température ambiante θ_0 puis réchauffé de θ_0 à θ_R .

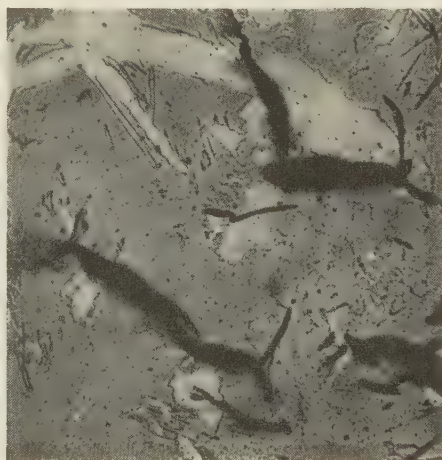
Cette différence entre les résultats obtenus par les deux méthodes peut s'interpréter de deux manières différentes :

a) Formation de germes de phase α pendant le séjour de l'échantillon dans l'intervalle de température $\theta_R \longrightarrow \theta_0 \longrightarrow \theta_R$. Ces germes auraient pour effet de diminuer la période d'incubation et la durée de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

b) Tensions internes plus fortes, dans le cas de trempe et revenu, susceptibles d'accélérer la décomposition de la phase β . Il ne fait pas de doute que l'échantillon trempé à l'eau et revenu est soumis à des tensions plus importantes que l'échantillon subissant une trempe étagée : les gradients de température sont plus importants et de plus le domaine (θ_R, θ_0), non traversé par trempe étagée, mais traversé deux fois par trempe et revenu est situé vers les basses températures où le métal n'étant plus plastique les tensions formées se résorbent très difficilement. Les figures 17 a et b représentent deux plages d'un même échantillon contenant 0,6 atome % de chrome. Nous voyons des aiguilles de phase α dans une matrice β . On peut constater que la plage la plus fissurée est également celle où la transformation est la plus avancée. J. Delaplace [4] a observé des phénomènes analogues dans le cas de la trempe d'alliages uranium-chrome depuis le domaine γ jusqu'à la température ordinaire. Il constate en effet qu'à la température ambiante t_f croît, passe par un maximum, puis décroît lorsque la vitesse de refroidissement augmente.



a



b

Fig. 17 - Alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome trempé à l'eau du domaine β revenu 5 secondes à 200°C.

a) - plage peu fissurée. b) - plage présentant de nombreuses fissures.

Les deux explications a) et b) que nous venons de formuler ne sont pas incompatibles notamment dans le cas des alliages à faible teneur en chrome (0,37 et 0,6 at. %). Nous verrons en effet (chapitre III) que la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ peut être considérée comme appartenant au type bainitique.

Dans le cas des alliages à forte teneur (2 et 4 at. %), l'hypothèse a) paraît la plus plausible : la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ présente en effet les caractères d'une transformation par germination et croissance (chapitre III).

III - ETUDE DE LA CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS

Désignons par δl la contraction de l'échantillon au temps t de maintien isotherme ($\delta l = 0$ pour $t \leq t_d$), par Δl la contraction maximale de l'échantillon c'est-à-dire sa contraction au temps $t = t$, où la transformation est complète.

$x = \frac{\delta l}{\Delta l}$ est le taux d'avancement de la transformation c'est-à-dire le taux de la phase β apparue au temps t et $1 - x = \frac{\Delta l - \delta l}{\Delta l}$ le taux de la phase β restant au temps t .

Mishima, Hasiguti et Kimura [12] définissent la vitesse apparente de transformation par l'expression suivante :

$$\frac{dx}{dt} = K_1 x^{\frac{p-1}{p}} (1-x)^{\frac{p+1}{p}}$$

Par intégration nous retrouvons l'équation utilisée par Austin et Rickett [13]

$$x = K_2 (1-x) t^p \text{ avec la relation } K_2 = \left(\frac{K_1}{p} \right)^p$$

Cependant de nombreux auteurs [14] [15] [16] ont préféré écrire la vitesse vraie de transformation :

$$\frac{1}{1-x} \frac{dx}{dt} = K_3 t^m$$

L'expression $\frac{1}{1-x} \frac{dx}{dt}$ tient compte de la disparition progressive de la phase en transformation.

En intégrant nous trouvons :

$$1-x = \exp. -(kt)^n \quad (1)$$

avec $n = m + 1$

$$k = \left(\frac{K_3}{m+1} \right)^{\frac{1}{m+1}}$$

White [5] a obtenu des résultats satisfaisants en appliquant cette représentation à son étude par trempe étagée de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ dans les alliages uranium-chrome. Radcliffe et Rollason [17] ont également utilisé cette expression pour représenter la loi de transformation de l'aus-ténite en bainite dans différents aciers.

C'est l'équation (1) $1-x = \exp. -(kt)^n$ que nous utiliserons ici en l'écrivant sous la forme $\log \left(\ln \frac{1}{1-x} \right) = n \log t + n \log k$.

Le facteur n ne dépend que de la composition de l'alliage ; le coefficient k dépend à la fois de la composition de l'alliage et de la température du revenu.

Si l'on porte sur un graphique $\log \left(\ln \frac{1}{1-x} \right)$ en fonction de $\log t$ on trouve des droites de pente n .

1/ Alliages à forte teneur en chrome : 2 et 4 at. % (figures 18 et 19)

La loi (1) est bien vérifiée pour les valeurs de x comprises entre 0,1 et 0,95. La transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ débute après un temps de maintien isotherme t plus grand que celui que donnerait l'extrapolation de la portion rectiligne. Pour ces deux teneurs n reste compris entre 2,5 et 3,5 avec une valeur voisine de 3.

2/ Alliages à faible teneur en chrome : 0,37 et 0,6 at. % (figures 20 et 21)

Dans le cas de l'alliage à 0,37 atome % de chrome la loi (I) est bien vérifiée pour des températures de revenu comprises entre 100 et 110°C et de moins en moins suivie lorsque la température est de plus en plus élevée. Dans celui de l'alliage à 0,6 atome % de chrome, cette situation est inversée : la loi de linéarité est bien suivie aux températures supérieures à 200°C et très mal vérifiée aux températures inférieures à cette température.

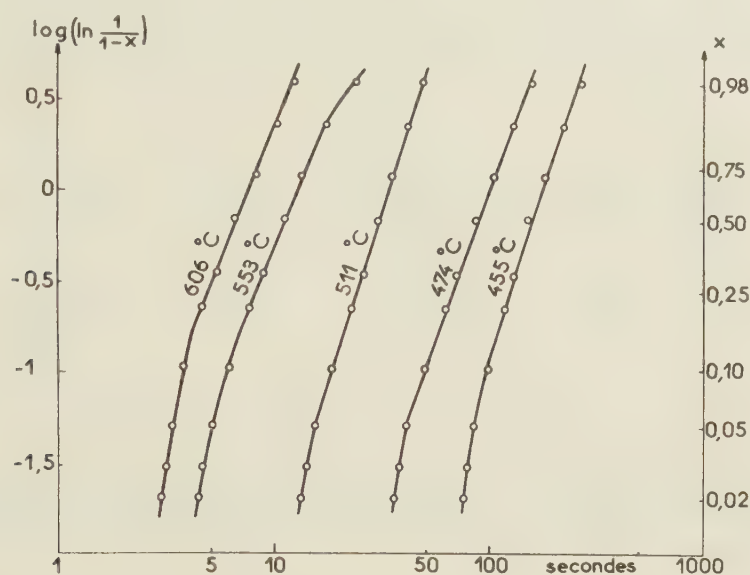


Fig. 18 - Transformées des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu de l'alliage uranium-chrome à 2 at. % de chrome trempé depuis le domaine β .

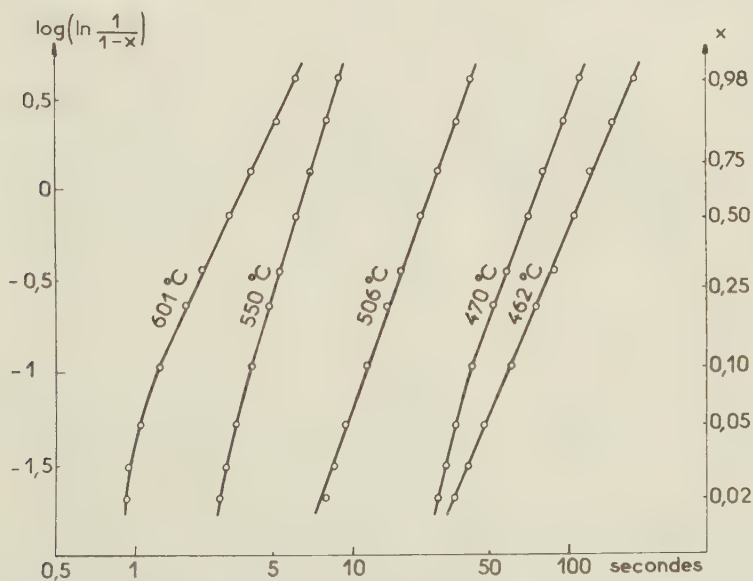


Fig. 19 - Transformées des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu de l'alliage uranium-chrome à 4 at. % de chrome trempé depuis le domaine β .

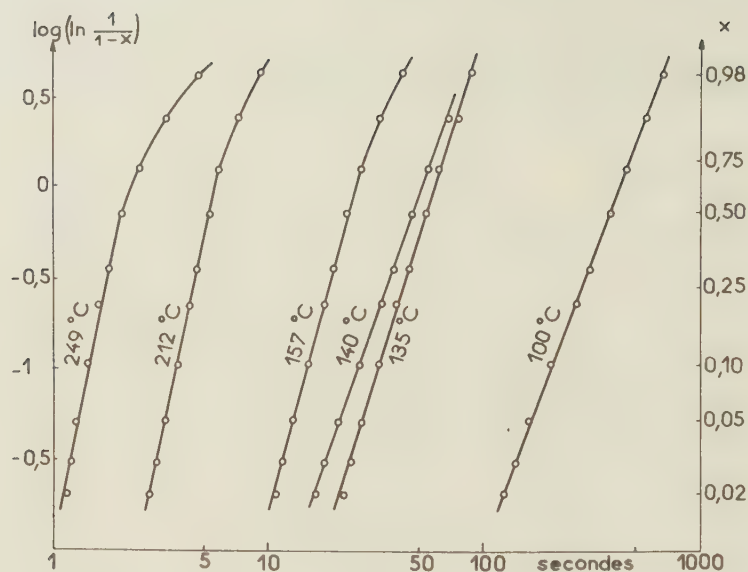


Fig. 20 - Transformées des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu de l'alliage uranium-chrome à 0,37 at. % de chrome trempé depuis le domaine β .

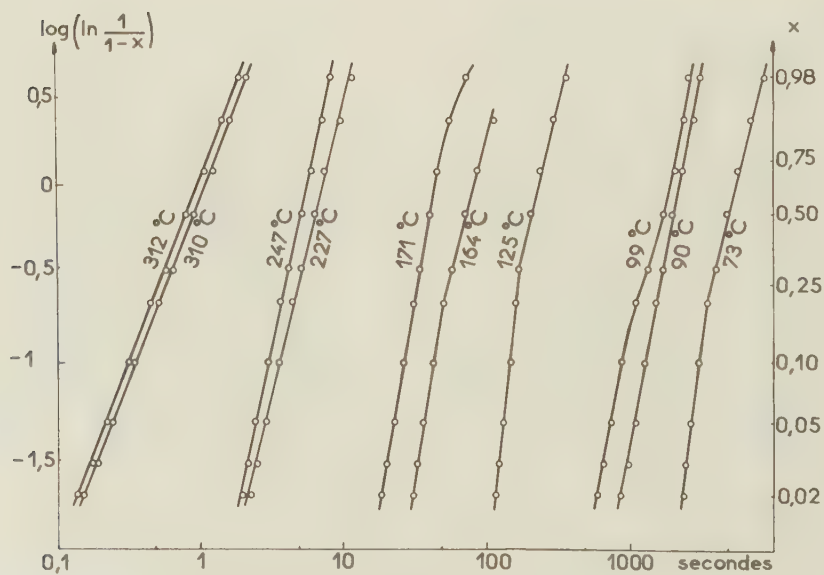


Fig. 21 - Transformées des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu de l'alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome trempé depuis le domaine β .

Ces écarts s'expliquent par la superposition d'une dilatation de faible amplitude à la contraction qui correspond à la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$. Ils apparaissent de façon particulièrement nette sur les courbes de variations de la vitesse apparente de transformation en fonction du taux x , $x' = \frac{dx}{dt} = f(x)$ (figure 22) que l'on peut tracer dans d'excellentes conditions grâce à la qualité des enregistrements dilatométriques. A 73°C la dilatation se produit lorsque la phase β est entièrement transformée et aux températures comprises entre 73 et 164°C elle se superpose à la contraction comme le montre l'allure des courbes des figures 22 b, c et d. L'évolution de la forme de ces courbes lorsqu'on opère à des températures de plus en plus élevées fait prévoir que la dilatation se produit pendant la période de mise en équilibre thermique lorsque la température est supérieure à 150°C . L'allure régulière de la courbe de la figure 22 e confirme entièrement ce point de vue.

Tableau V

Taux de contraction et temps de maintien isotherme au début et à la fin de la dilatation pour quelques températures de revenu concernant l'alliage à 0,6 atome % de chrome

Température du revenu en $^\circ\text{C}$	début de la dilatation		fin de la dilatation	
	x	t en s.	x	t en s.
73	1	10.000	1	36.000
90	0,4	1.750	0,8	2.500
99	0,1	820	0,7	2.000
125	0,01	110	0,1	150
164	0	< 1	0	1

Le tableau V donne les taux et les temps de début et fin de dilatation pour quelques températures comprises entre 73 et 164°C . La figure 23 permet de situer le début et la fin de la dilatation par rapport aux courbes de début et de fin de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ reproduites d'après la figure 13. Il faut rapprocher ces observations de celles que Delaplace [4] a déjà faites au cours du revenu à la température ordinaire d'alliages uranium-chrome à faible teneur.

IV - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REVENU SUR LA LOI DE LA TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \alpha$

1/ Variation du coefficient k avec la température du revenu.

Le coefficient k croît rapidement au fur et à mesure que la température augmente. Nous avons porté sur un graphique le logarithme népérien de K en fonction de $\frac{1}{T}$, T température absolue du revenu exprimée en $^\circ\text{K}$. Les figures 24 et 25 montrent que les points obtenus s'alignent de façon satisfaisante ce qui conduit à la loi suivante :

$$\ln k = -\frac{a}{T} + b \quad (2)$$

soit

$$k = \exp.(-a/T + b) \quad (3)$$

où a et b sont des constantes positives.

a peut être obtenu en mesurant la pente de la droite qui représente l'équation (2) :

$$a = -\frac{d(\ln k)}{d(1/T)}$$

Pour les alliages à 2 et 4 atome % de chrome les points concernant les revenus effectués aux températures supérieures à 550°C s'écartent sensiblement de la droite (figure 25). Nous expliquerons ce fait au paragraphe suivant (énergie d'activation).

Le tableau VI donne les valeurs de a et b pour des alliages de différentes compositions.

Nous observons une grande similitude entre les alliages à 0,37 et 0,6 atome % d'une part et les alliages à 2 et 4 atome % de l'autre. Mais les valeurs de a obtenues pour ces deux types

d'alliages sont très nettement différentes ce qui correspondrait à des énergies d'activation également très différentes. L'équation (5) très voisine de la formule d'Arrhénius conduit en effet au calcul des énergies d'activation.

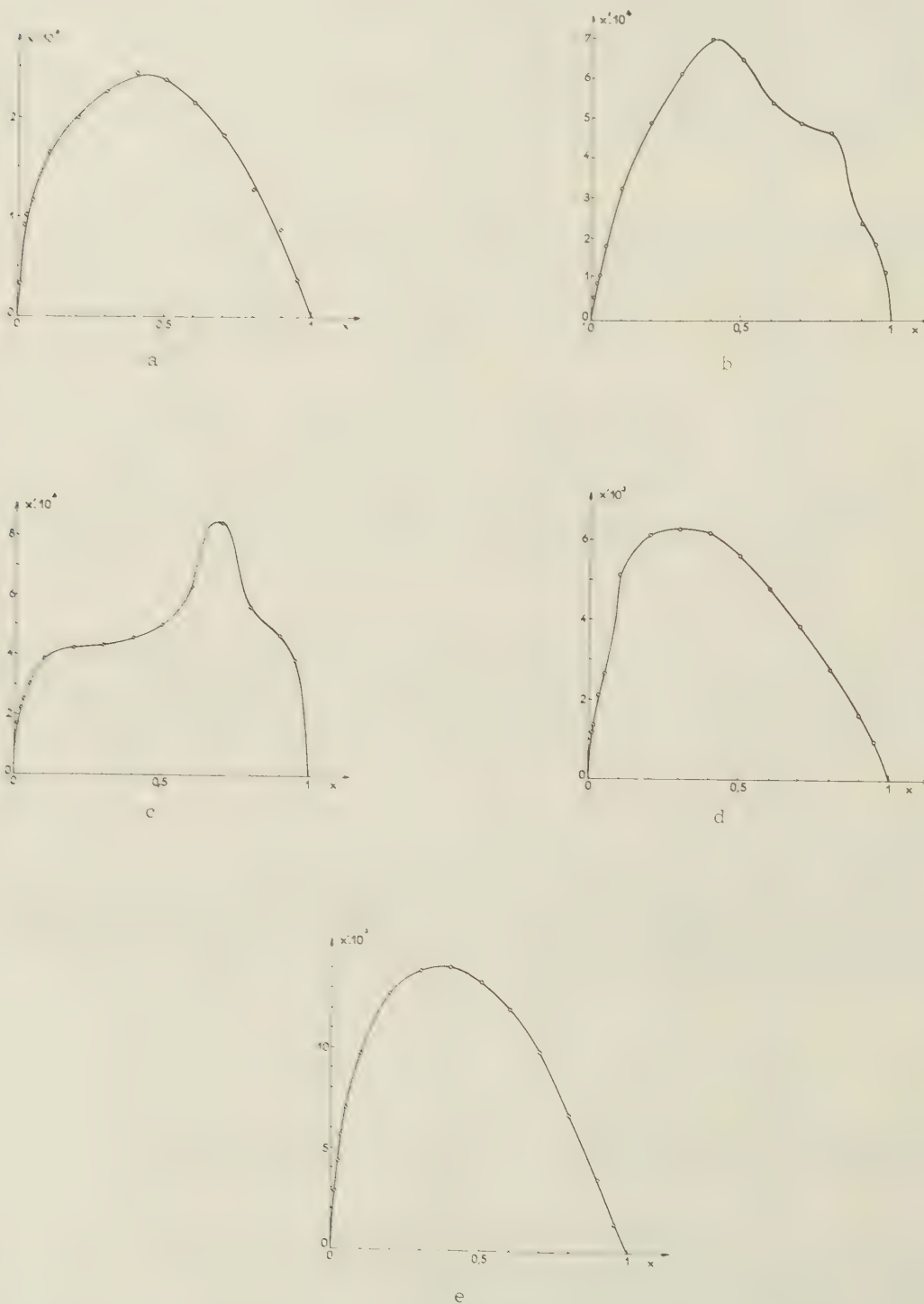


Fig. 22 - Courbes donnant les variations de la vitesse apparente de transformation x' en fonction du taux x et montrant la superposition d'une dilatation à la contraction au cours de revenus de l'alliage à 0,6 at. % effectués aux températures suivantes : a) 73°C. b) 90°C. c) 99°C. d) 125°C. e) 164°C

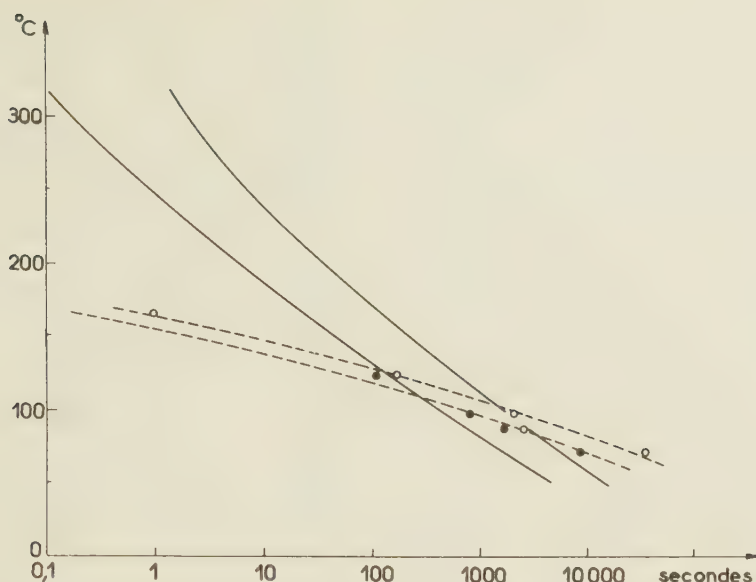


Fig. 23 - Comparaison des temps de début et fin de dilatation d et t_f (courbes TTT de l'alliage à 0,6 at. % de chrome : figure 13)

- courbes en trait continu : courbes TTT (contraction). - courbes en traits discontinus : dilatation. - cercles noirs : début de dilatation. - cercles blancs : fin de dilatation.

Tableau VI

Valeur de a et b pour les alliages étudiés.

Teneur en chrome de l'alliage	a	b
0,37 atomes %	7.000	12,8
0,6	7.300	12,5
2	17.000	18,2
4	19.700	22,0

2/ Détermination des énergies d'activation

a) Rappel des définitions : transformation par germination et croissance.

Les transformations allotropiques des métaux se déroulent par un processus de germination et croissance.

La courbe de la figure 26 représente les variations de l'énergie libre ΣF_p dues à la formation d'un germe en fonction des dimensions a de ce germe. Nous constatons l'existence d'un seuil d'activation dont l'ordonnée définit le travail de formation d'un germe susceptible de croître que l'on appelle souvent énergie d'activation de germination. Les théories de Volmer-Weber [18] et Becker-Döring [19] sur les changements de phase donnent la relation suivante entre la vitesse initiale de transformation I et l'énergie d'activation A .

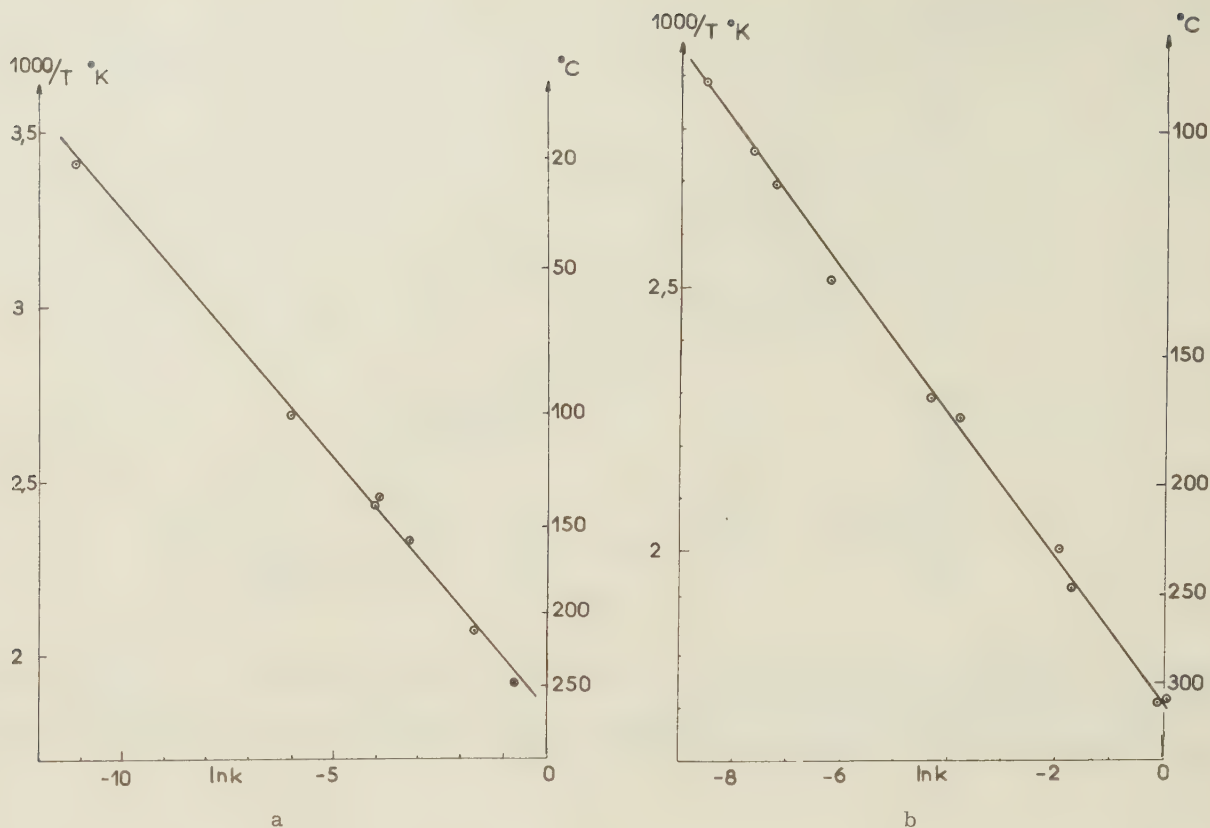


Fig. 24 - Relation entre le coefficient k et la température du revenu pour les alliages suivants :
a) - uranium-chrome à 0,37 at. % de chrome. - b) - uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome.

$$I = K_0 \exp. -A/RT \quad (4)$$

R : constante des gaz parfaits (2 cal./mole °C)

T : température absolue en °K

A : énergie d'activation de la germination rapportée à une moléculegramme.

K_0 : constante

Les germes ayant atteint ou dépassé la taille a_0 croissent rapidement. Leur énergie libre diminue. Le processus de croissance fait intervenir l'énergie d'activation relative à la diffusion d'un des éléments constituant l'alliage étudié. On est donc amené à modifier l'équation (4) qui devient :

$$I = K \exp. - (Q + A)/RT$$

A : travail de formation des germes

Q : énergie d'activation relative à la diffusion

K : constante

b) Méthodes de calcul de l'énergie d'activation.

Q reste constant quand la température varie alors que A , infini à la température d'équilibre entre les deux phases, décroît très rapidement et devient négligeable aux basses températures.

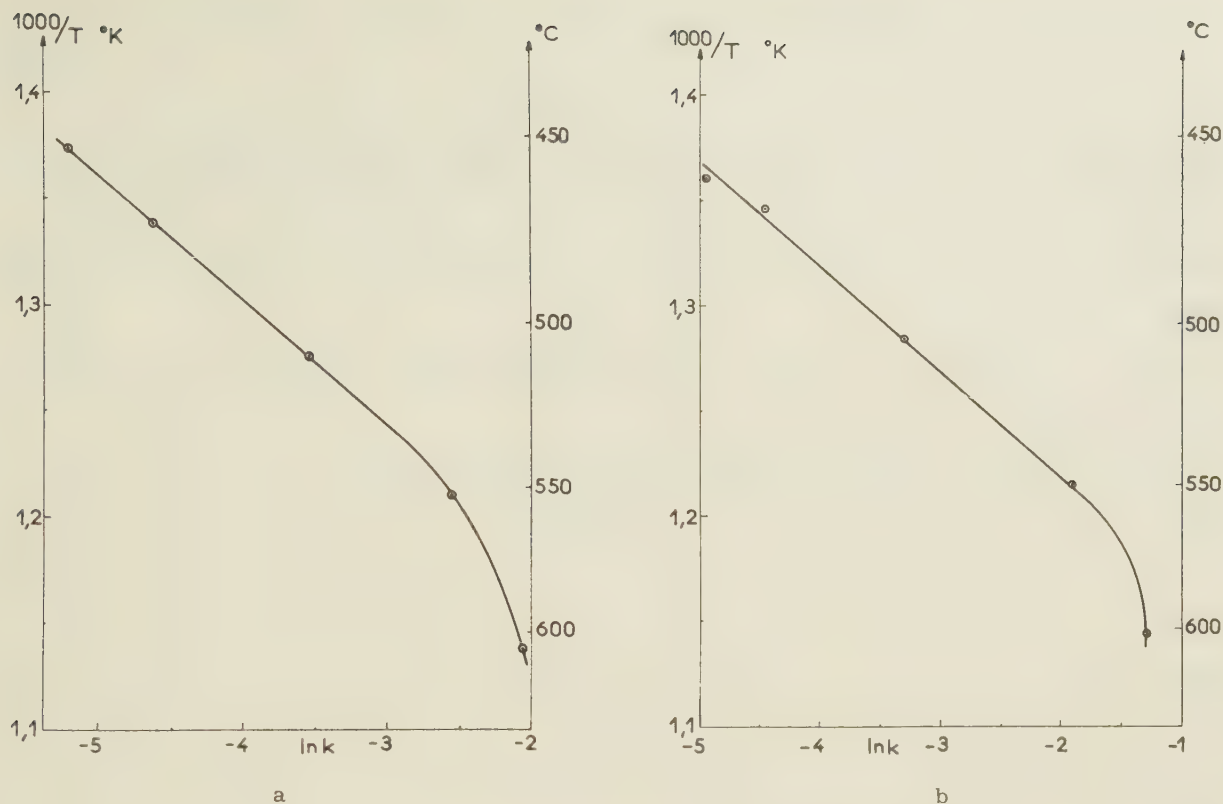


Fig. 25 - Relation entre le coefficient k et la température du revenu pour les alliages suivants : a) - uranium-chrome à 2 at. % de chrome. b) - uranium-chrome à 4 at. % de chrome.

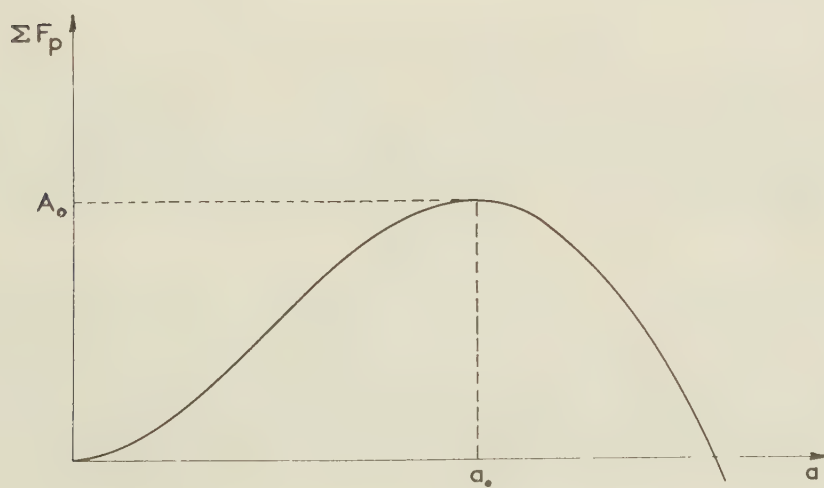


Fig. 26 - Courbe théorique donnant la variation d'énergie libre ΣF_p due à la formation d'un germe en fonction de sa dimension a .

L'équation (5) peut alors s'écrire :

$$\ln I = \frac{-Q}{RT} + \ln K \quad (6)$$

$\ln I$ porté en fonction de $\frac{1}{T}$ doit donner une droite de pente $-\frac{Q}{R}$. Il n'est pas facile de déterminer la vitesse initiale de transformation. Aussi utiliserons nous les 3 paramètres suivants :

$\frac{x'}{1-x}$: vitesse réelle de transformation c'est-à-dire la vitesse apparente $x' = \frac{dx}{dt}$ rapportée au taux de phase β restant à transformer. Ce paramètre $\frac{x'}{1-x}$ a été mesuré lorsque le taux d'avancement x était égal à 0,1

$\frac{1}{t_{0,1}}$: $t_{0,1}$ est le temps de maintien isotherme nécessaire pour atteindre le taux d'avancement $x = 0,1$.

k : coefficient intervenant dans l'équation (1)

Les 3 paramètres ont les mêmes dimensions que I c'est-à-dire (temps)⁻¹. Il est très facile de les relier en considérant l'équation (1).

$$1 - x = \exp. - (kt)^n \quad (I)$$

$$\text{soit} \quad \ln \frac{1}{1-x} = (kt)^n \quad (7)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{1}{t} = \frac{k}{\left(\ln \frac{1}{1-x} \right)^{1/n}} \quad (8)$$

La dérivation de (1) donne :

$$x' = \frac{dx}{dt} = nk^n t^{n-1} \exp. - (kt)^n$$

soit

$$\frac{x'}{1-x} = nk^n t^{n-1} \quad (9)$$

De (8) nous tirons t :

$$t = \frac{\left(\ln \frac{1}{1-x} \right)^{1/n}}{k}$$

en remplaçant dans l'équation (9) nous obtenons

$$\frac{x'}{1-x} = nk \left(\ln \frac{1}{1-x} \right)^{n-1/n} \quad (10)$$

(8) et (10) sont les relations donnant $\frac{1}{t}$ et $\frac{x'}{1-x}$ en fonction de k . Pour un alliage donné n est constant. Tous nos calculs d'énergie d'activation ont été effectués au taux d'avancement $x = 0,1$ si bien que (8) et (10) peuvent s'écrire :

$$\frac{1}{t_{0,1}} = k \cdot K'$$

$$\frac{x'}{1-x} = k \cdot K''$$

K' et K'' étant des constantes.

Le tracé de $\ln \frac{x'}{1-x}$, $\ln \frac{1}{t_{0,1}}$ et $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ doit donner les mêmes courbes et conduire en particulier, aux mêmes valeurs des énergies d'activation. Les résultats expérimentaux vérifient bien ces calculs ainsi que nous allons le voir.

c) Résultats

- Alliages à 2 et 4 atomes % de chrome.

Les figures 25, 27 et 28 montrent les variations de $\ln k$, $\ln \frac{x'}{1-x}$ et $\ln \frac{1}{t_{0,1}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous pouvons constater que les points s'alignent bien entre 450 et 550°C mais qu'ils s'écartent de la droite au-dessus de 550°C. Entre 450 et 550°C la pente de la droite correspond sans dou-

te à l'énergie d'activation relative à la diffusion du chrome dans l'uranium ; à partir de 550° C le travail de formation des germes n'est plus négligeable et nous constatons un retard de la transformation.

- Alliages à 0,37 et 0,6 atomes % de chrome.

Les représentations des figures 24, 29 et 30 donnent des points qui s'alignent de façon satisfaisante.

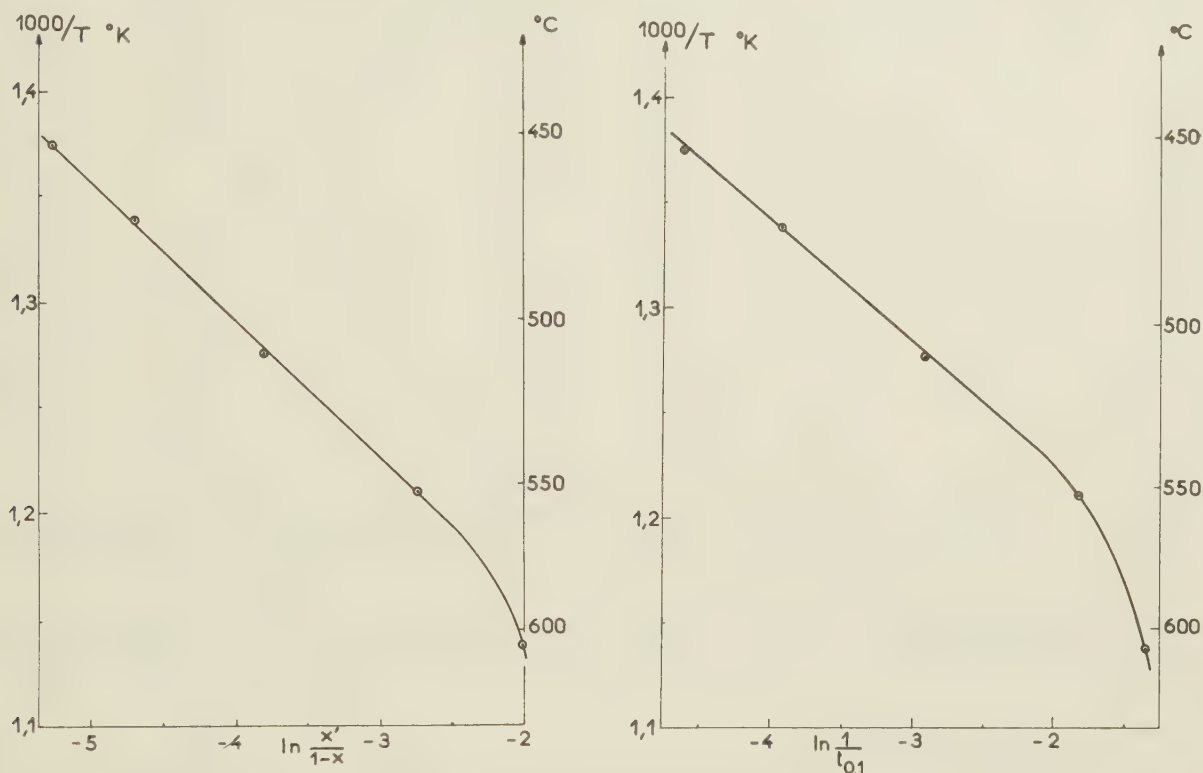


Fig. 27 - Représentation $\ln y$ en fonction de $\frac{I}{T}$: T température du revenu en °K pour l'alliage à 2 at. % de chrome, y calculé pour $x = 0,1$ égal à :

$$\frac{x'}{1-x} \quad \text{figure a}$$

$$\frac{I}{t_{0,1}} \quad \text{figure b}$$

Les valeurs des énergies d'activation pour les 4 alliages, déterminées par les trois procédés employés sont indiquées au tableau VII

Les valeurs trouvées par les trois procédés pour un même alliage concordent bien; les déterminations graphiques de $\frac{Q}{R}$ donnent une précision de ± 1.500 calories/mole environ.

Tableau VII

Energies d'activation pour les 4 alliages étudiés déterminées par trois procédés différents.

Teneur en chrome de l'alliage	Energie d'activation (en cal./mole) obtenue en portant $\ln y$ en fonction de $\frac{1}{T}$			Valeur moyenne de l'énergie d'activation (en cal./mole)
	$y = k$	$y = \frac{x'}{1-x}$	$y = \frac{1}{t_{0,1}}$	
0,37 at. %	14 000	13 500	13 300	13 600
0,6 at. %	14 600	14 000	14 500	14 400
2 at. %	34 000	30 500	34 500	33 000
4 at. %	39 500	39 000	37 000	38 500

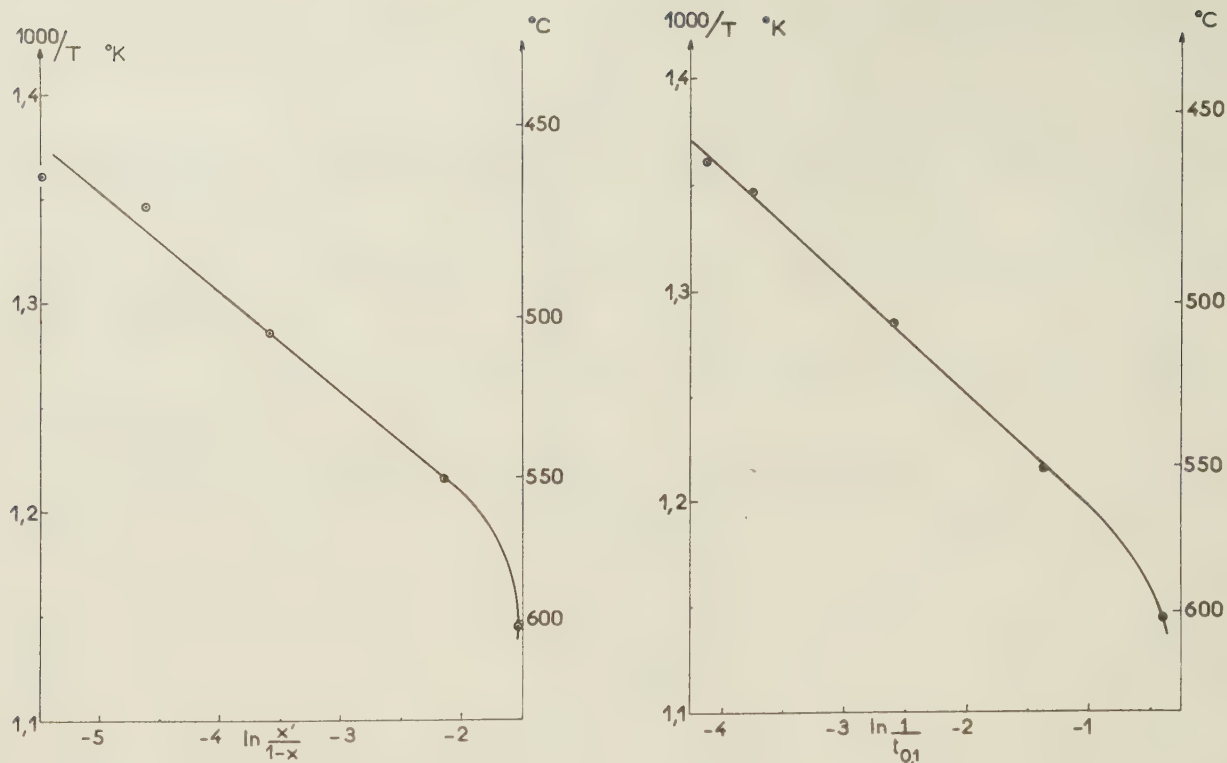


Fig. 28 - Représentation de $\ln y$ en fonction de $\frac{1}{T}$, T température du revenu en °K pour l'alliage à 4 atomes % de chrome y calculé pour $x = 0,1$ est égal à :

$$\frac{x'}{1-x} \quad \text{figure a}$$

$$\frac{1}{t_{0,1}} \quad \text{figure b}$$

3/ Conclusions

L'étude de la cinétique de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ conduit à une différenciation très nette entre les alliages à 0,37 et 0,6 at. % d'une part et les alliages à 2 et 4 at. % de l'autre, à savoir :

- l'exposant n , voisin de 3 pour les alliages à forte teneur, est proche de 4 pour les faibles teneurs en chrome.

- les énergies d'activation sont nettement différentes (voir tableau VII).

- Les domaines de températures où a lieu la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ sont très différents. La figure 31 montre la portion des courbes TTT, établies par trempe étagée, qui a pu être étudiée par trempe et revenu.

- L'étude structurale (chapitre III) montre également une distinction très nette entre les deux types d'alliages.

Des différences énoncées ci-dessus il ressort que les transformations étudiées entre 50 et 300°C pour les alliages à 0,37 et 0,6 atomes % de chrome d'une part et entre 450 et 600°C pour les alliages à 2 et 4 atomes % de chrome de l'autre part sont indiscutablement de deux types différents.

Les valeurs de l'énergie d'activation trouvées pour les alliages à forte teneur entre 450 et 550°C concordent assez bien avec les 34.000 cal./mole trouvées par White [5] qui opérait par trempe étagée sur les alliages uranium-chrome dans le même intervalle de température.

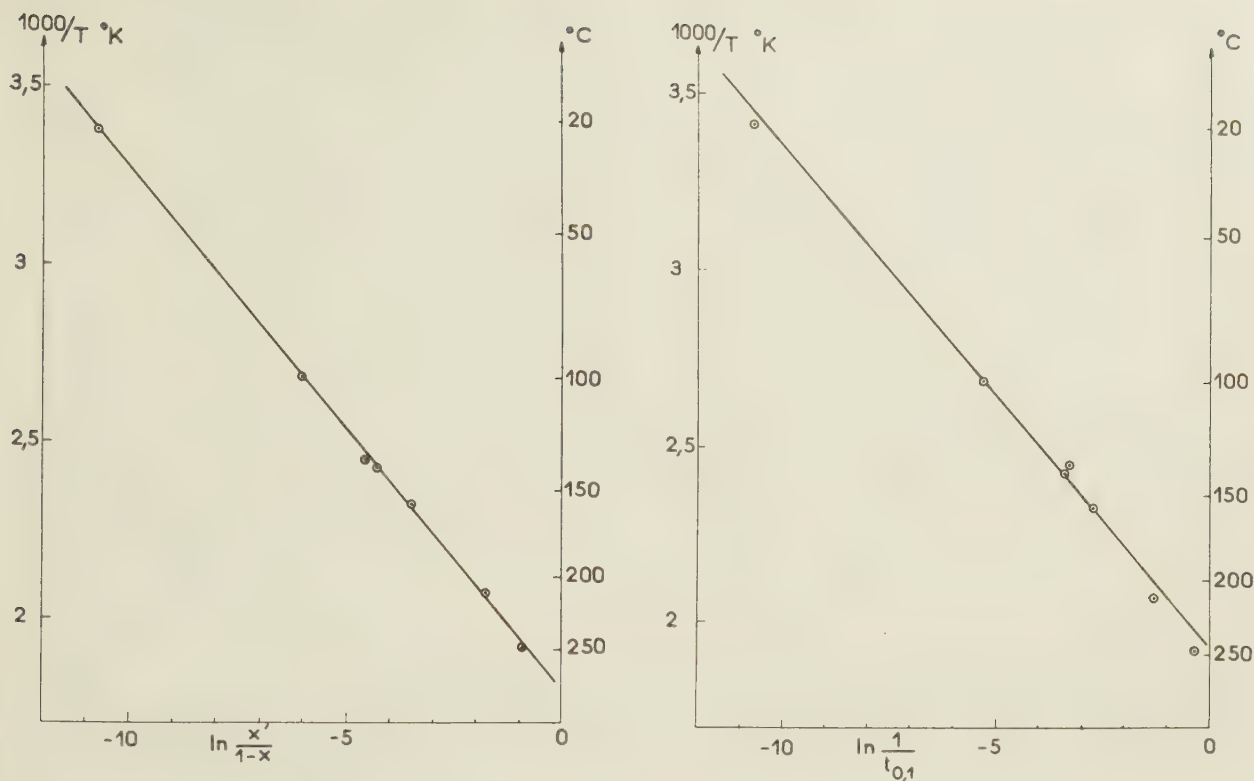


Fig. 29 - Représentation de $\ln y$ en fonction de $\frac{1}{T}$, T température du revenu en $^{\circ}\text{K}$ pour l'alliage à 0,37 at. % de chrome. y calculé pour $x = 0,1$ est égal à :

$$\frac{x'}{1-x} \quad \text{figure a}$$

$$\frac{1}{t_{0,1}} \quad \text{figure b}$$

Les valeurs concernant les alliages à faible teneur sont à rapprocher des valeurs très voisines trouvées par Radcliffe et Rollason [17] pour la transformation de l'austénite en bainite dans différents aciers au carbone.

La connaissance des énergies d'activation relatives à la diffusion du chrome dans les phases α et β de l'uranium permettrait sans doute d'expliquer plus facilement les processus des transformations. L'étude structurale (chapitre III) montrera que l'on peut admettre que les alliages à 2 et 4 % de chrome se transforment par germination et croissance entre 450 et 550 $^{\circ}\text{C}$; les énergies d'activation calculées correspondraient à la diffusion du chrome dans l'uranium β .

Par contre, les alliages à 0,37 et 0,6 atome % de chrome subiraient, entre 50 et 300 $^{\circ}\text{C}$, une transformation du type bainitique.

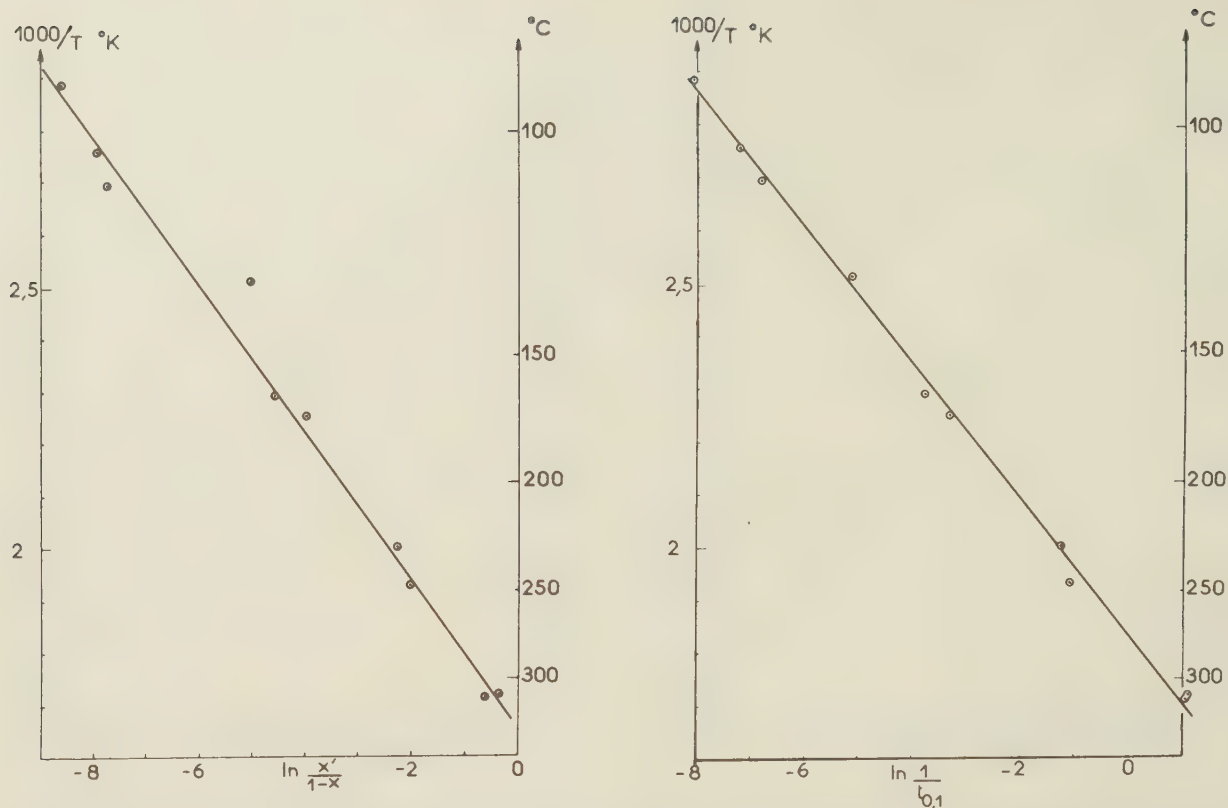


Fig. 30 - Représentation de $\ln y$ en fonction de $\frac{1}{T}$, T température du revenu en $^{\circ}\text{K}$ pour l'alliage à 0,6 at.% de chrome y , calculé pour $x = 0,1$ est égal à :

$$\frac{x'}{1-x} \quad \text{figure a}$$

$$\frac{1}{t_{0,1}} \quad \text{figure b}$$

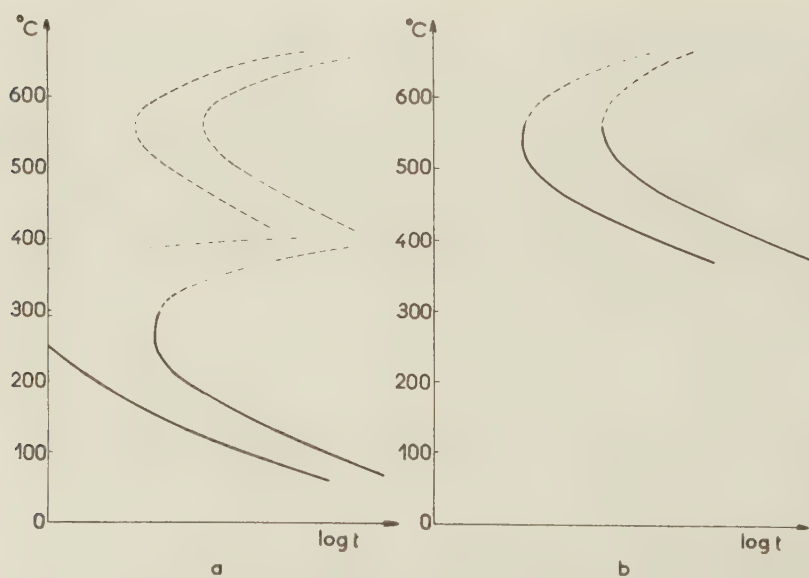


Fig. 31 - Courbes TTT tracées par trempe étagée (d'après WHITE (5)), les portions en traits pleins sont les parties de ces courbes qu'on peut tracer par trempe et revenu.
a) alliages à 0,37 at. % et 0,6 at. % chrome; b) alliages à 2 at. % et 4 at. % chrome.

CHAPITRE III

ÉTUDE STRUCTURALE DES TRANSFORMATIONS

L'analyse dilatométrique isotherme nous a permis de faire une étude cinétique précise des transformations des alliages uranium-chrome. Nous avons voulu compléter cette étude cinétique par des déterminations micrographiques et radiocristallographiques qui, en permettant l'identification des phases avant, pendant et après les transformations nous ont apporté des preuves directes de la validité de nos interprétations.

I - DIFFRACTION DES RAYONS X

Tous nos clichés de Debye-Scherrer ont été effectués par réflexion sur des surfaces découpées électrolytiquement. La méthode photographique (chambre de Guinier Seeman-Bohlin à monochromateur de quartz) nous permet d'explorer l'intervalle d'angles de Bragg $30^\circ - 60^\circ$. L'emploi du goniomètre de Berthold à compteur semi-proportionnel permet d'explorer un domaine angulaire qui s'étend pratiquement de 15° à 75° .

La difficulté majeure résulte de l'extrême complexité du cliché de Debye-Scherrer de la phase β dont la maille quadratique de paramètres $a = 10,590 \text{ \AA}$ $c = 10,634 \text{ \AA}$ renferme 30 atomes

Il en résulte que la phase β est relativement facile à déceler lorsqu'elle se trouve en présence de phase α alors que la recherche de la phase α dans une matrice β est extrêmement délicate. Seule la raie $(112)_\alpha$ est nettement dégagée des raies les plus intenses de la phase β . L'identification d'une phase à l'aide d'une seule raie de Debye-Scherrer est évidemment assez aléatoire. L'observation de la raie $(112)_\alpha$ dont l'angle de Bragg est de 30° se fait de façon plus correcte au goniomètre de Berthold qu'à l'aide de la chambre photographique.

Les clichés photographiques des figures 32 et 33 et les enregistrements au goniomètre de Berthold illustrent ces considérations.

Les clichés photographiques confirment les données sur la texture des alliages que révèle la micrographie (même chapitre - paragraphe II). La texture de la phase β est toujours grossière (figures 32a et 33a) alors que la phase α est d'autant plus fine que la teneur en chrome est plus élevée (figures 32 b et 33 b).

Les enregistrements au goniomètre à compteur permettent de suivre l'apparition de la phase α dans la matrice β au cours du revenu des alliages trempés. Les figures 34a, b et c sont des reproductions des enregistrements que nous avons obtenus au cours du revenu de l'alliage à 0,6 at. % de chrome à la température de 155°C . On voit qu'au bout d'une minute (figure 34b) les raies $(312)_\beta$, $(510)_\beta$, $(113)_\beta$ et $(223)_\beta$ nettement dégagées des raies de la phase α se sont fortement affaiblies pendant que la raie $(112)_\alpha$ nettement dégagée et la raie $(022)_\alpha$ voisine de $(332)_\beta$ sont apparues. Le cliché de la figure 34c montre que la transformation est pratiquement terminée au bout de 4 minutes. La figure 35 met en évidence l'apparition progressive de la raie $(112)_\alpha$ au cours du revenu d'un alliage à 4 atomes % de chrome après des revenus de 25 secondes (b), 25 + 25 secondes (c), 25 + 25 + 30 secondes (d) et 25 + 25 + 30 + 40 secondes (e) à la température de 465°C . Nous avons porté sur un graphique (figure 36) les variations de l'intensité de cette raie en fonction de la durée du revenu. On obtient ainsi une courbe analogue aux courbes dilatométriques obtenues dans des conditions identiques. Cependant les durées d'évolution sont plus courtes par suite des interruptions qui nécessitent des périodes de remise en température assez mal déterminées. (a rapprocher de la discussion relative à la comparaison de la trempe étagée et de la trempe et revenu, chapitre précédent paragraphe II-3). C'est ainsi que la durée de la transformation totale est de 120 secondes alors qu'elle est de 210 secondes au cours des expériences ininterrompues de dilatométrie.

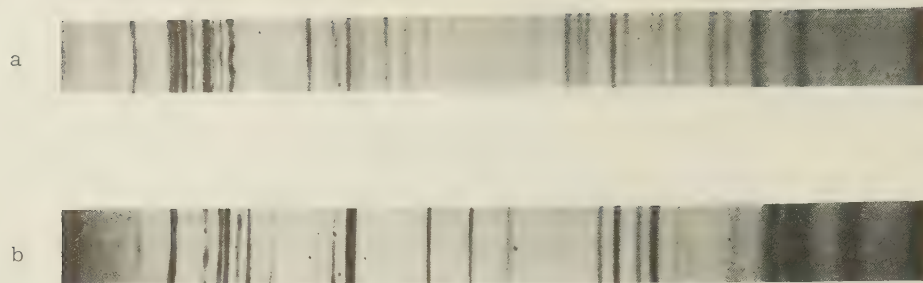


Fig. 32 - Clichés de Debye-Scherrer effectués sur l'alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome.
a) échantillon trempé à l'eau du domaine β . b) échantillon trempé à l'eau du domaine β , revenu à 100°C.

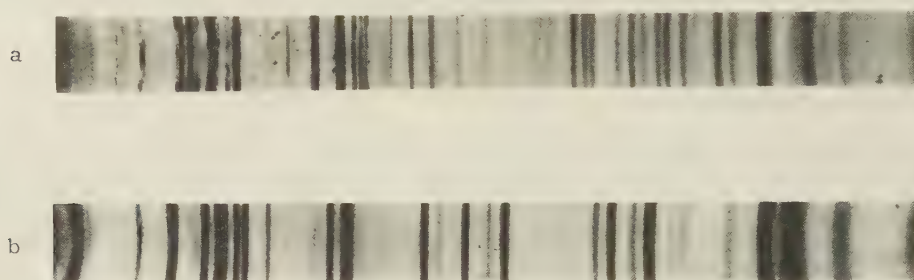


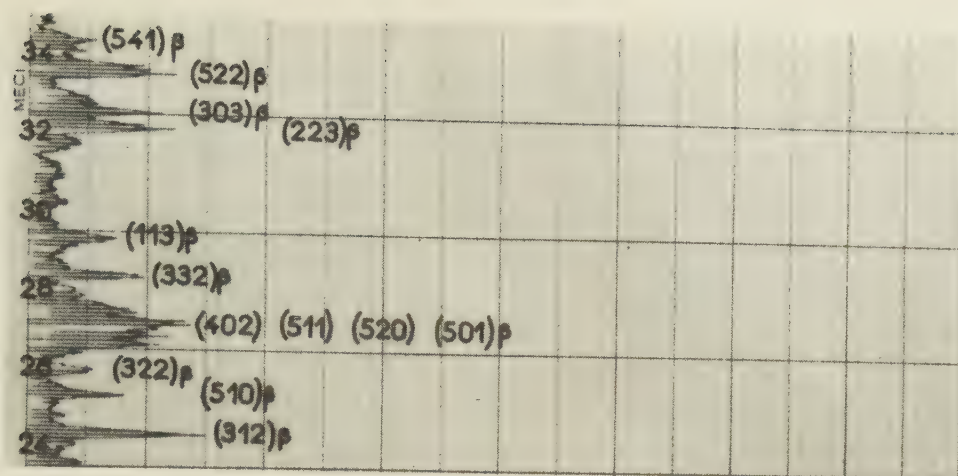
Fig. 33 - Clichés de Debye-Scherrer effectués sur l'alliage uranium-chrome à 4 at. % de chrome.
a) - échantillon trempé à l'eau du domaine β . b) - échantillon trempé à l'eau du domaine β , revenu à 100°C.

La figure 37 étend ces observations au domaine angulaire 20 - 24° dans lequel on observe simultanément les raies des phases α et β . On voit que l'apparition de la raie $(021)_\alpha$ est accompagnée par la disparition des raies (212) , (411) et (222) de la phase β . Il faut noter en particulier qu'au bout de 25 + 25 + 30 secondes (figures 35 d et 37 d) il reste encore de la phase β (raies $(411)_\beta$ et $(212)_\beta$).

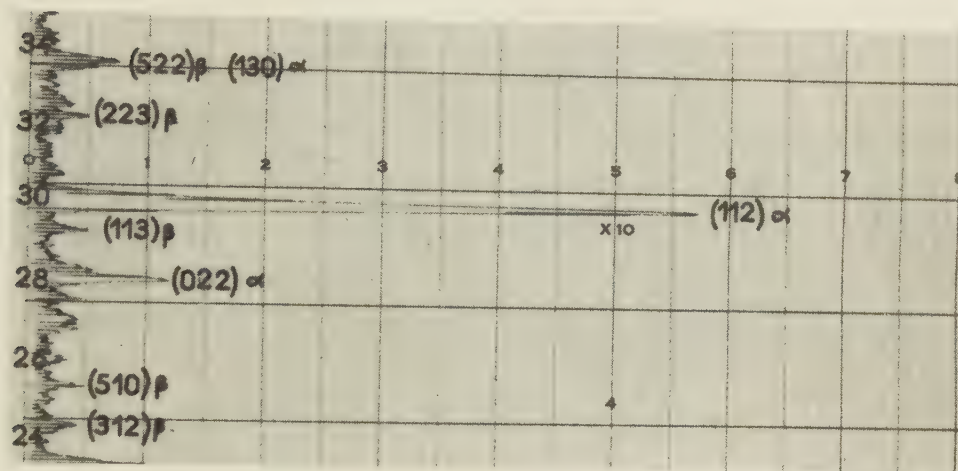
Les figures 38, 39 et 40 présentent les micrographies obtenues au cours du revenu à 100, 155 et 200° C de l'alliage à 0,6 atome % de chrome et la figure 41 les microstructures observées par revenu à 500° C de l'alliage à 4 atomes % de chrome.

Dans le cas de l'alliage à 0,6 atomes % de chrome, les étapes intermédiaires du revenu (figures 38b 39b et c, 40a et b) sont caractérisées par l'apparition de longues aiguilles de phase α analogues à celles que Delaplace a observées par microcinématographie au cours du revenu à la température ordinaire de l'alliage à 0,37 at. % de chrome (4). La structure α sensiblement équiaxe obtenue à la fin de l'évolution peut être également rapprochée de celle qu'a obtenue cet auteur. Ces analogies évidentes nous font penser que la croissance des cristaux α se déroule aux températures comprises entre 100 et 200° C suivant un processus analogue à celui que Delaplace a pu suivre de façon continue à la température ordinaire : croissance longitudinale d'aiguilles à travers la matrice β suivie d'un développement transversal qui peut être amorcé dès que l'aiguille rencontre un obstacle tel que les inclusions, les joints de grain β , des cristaux α formés précédemment, etc...

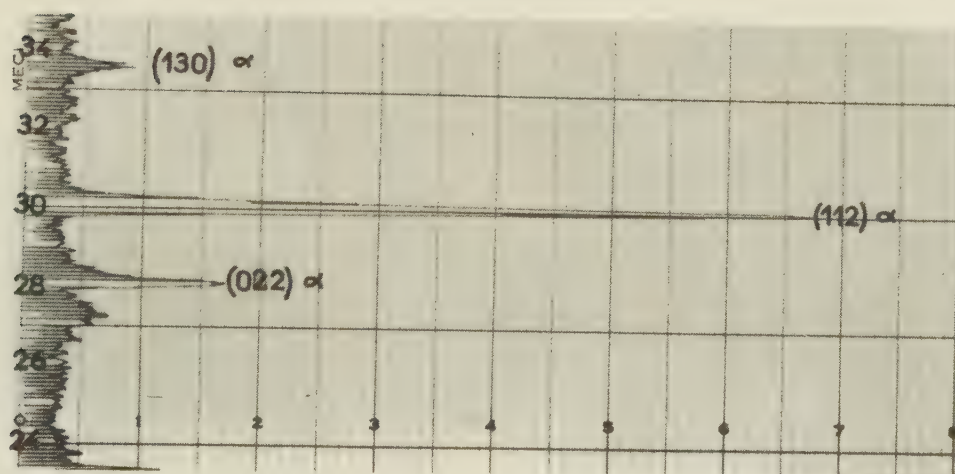
Ce processus semble rattacher la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ de l'uranium au type bainitique ce qui est en bon accord avec les résultats de l'étude cinétique et en particulier avec l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation.



a



b



c

Fig. 34 - Enregistrements au goniomètre de Berthold à compteur effectués sur l'alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome.

a) - échantillon trempé à l'eau du domaine β : phase β . b) - échantillon trempé à l'eau du domaine β ; revenu 1 minute à 155°C : phase β + phase α . c) - échantillon trempé à l'eau du domaine β , revenu 1 minute puis 3 minutes à 155°C : phase α .

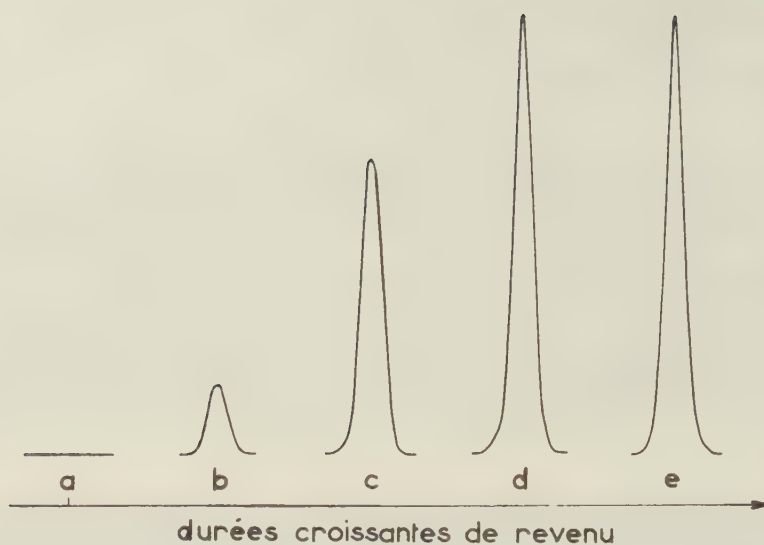


Fig. 35 - Evolution de la raie (112) de la phase α au cours du revenu à 465°C d'un échantillon à 4 atomes % de chrome.

a) - échantillon trempé du domaine β . b) - échantillon trempé du domaine β revenu 25 secondes. c) - échantillon trempé du domaine β revenu 25 s. + 25 s. d) échantillon trempé du domaine β revenu 25 s. + 25 s. + 30 s. e) - échantillon trempé du domaine β revenu 25 s. + 25 s. + 30 s. + 40 s.

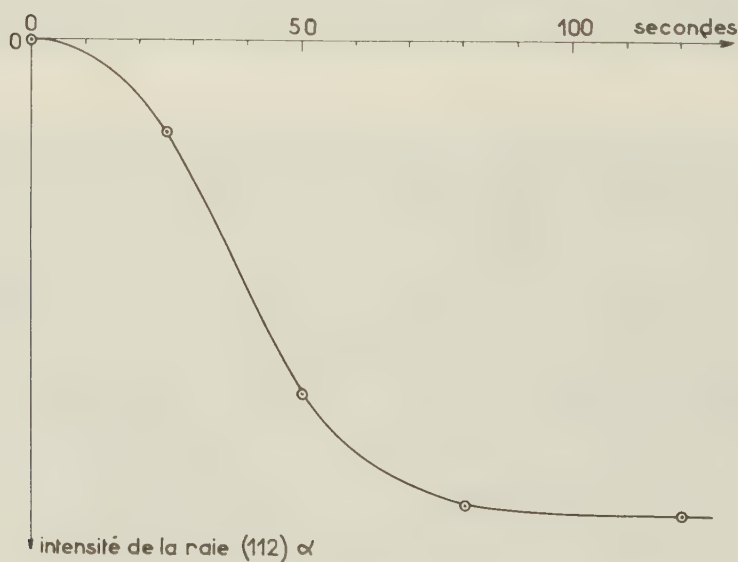
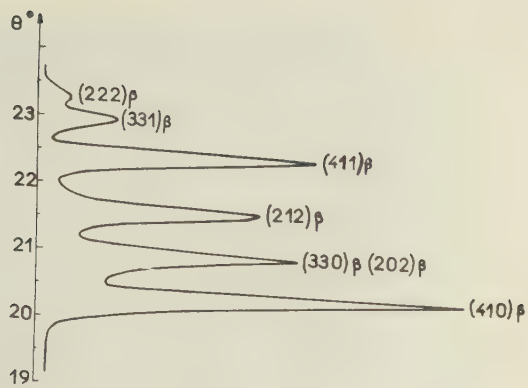
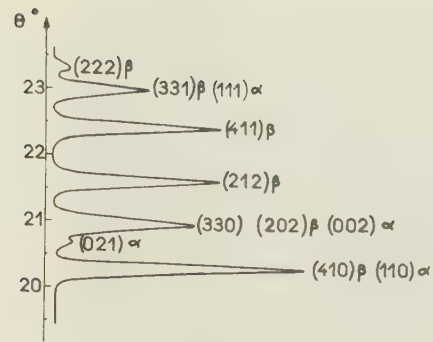


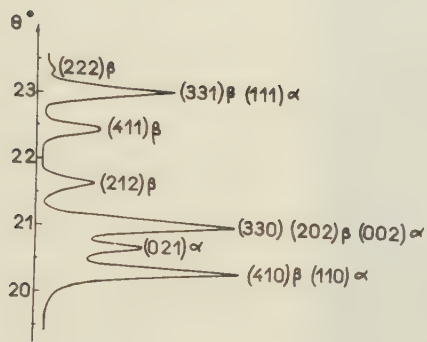
Fig. 36 - Courbe, calculée d'après le graphique précédent, donnant l'intensité de la raie (112) α en fonction de la durée du revenu à 465°C.



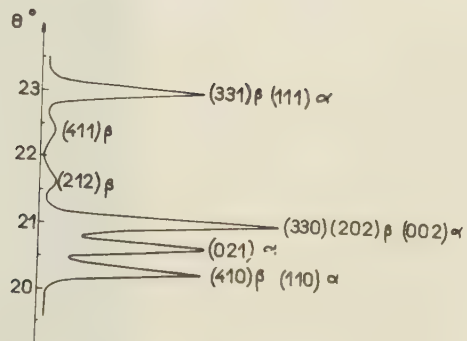
a



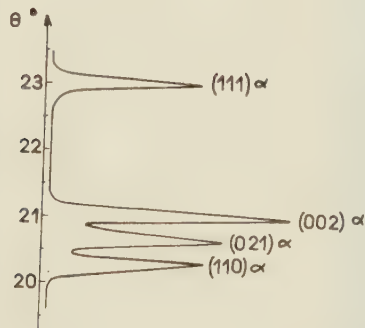
b



c



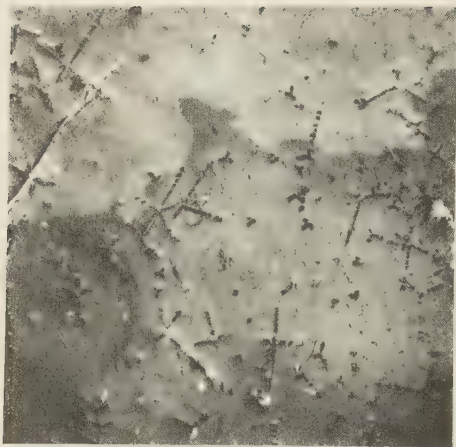
d



e

Fig. 37 - Evolution des raies données par les phases β et α dans le domaine angulaire de Bragg (20, 24°) au cours du revenu à 465°C d'un échantillon à 4 atomes % de chrome.

a) - échantillon trempé du domaine β . b) - échantillon trempé du domaine β , revenu 25 s. c) - échantillon trempé du domaine β , revenu 25 s. + 25 s. d) - échantillon trempé du domaine β , revenu 25 s. + 25 s. + 30 s. e) - échantillon trempé du domaine β , revenu 25 s. + 25 s. + 30 s. + 40 s.



a

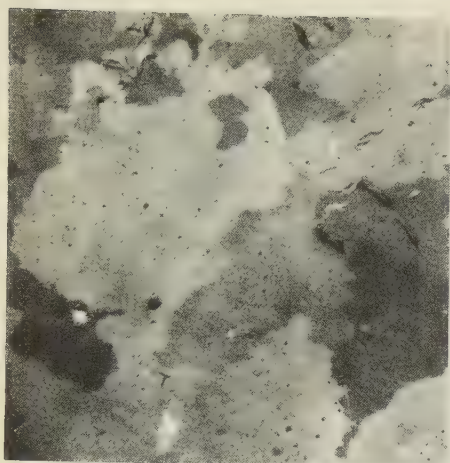


b

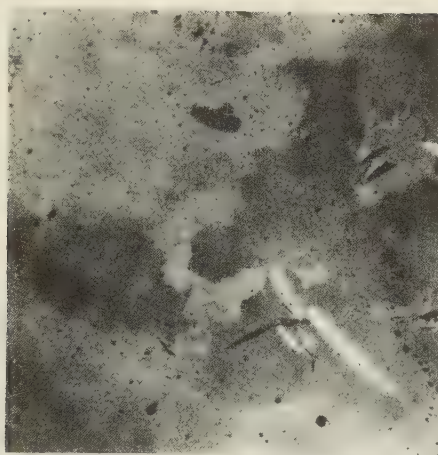


c

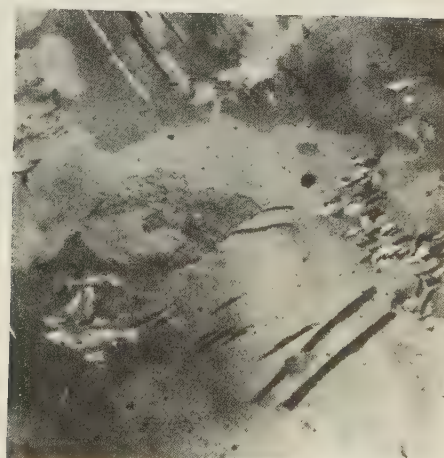
Fig. 38 - Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ au cours du revenu à 100°C d'un alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome trempé à l'eau depuis le domaine β .
 a) - trempé à l'eau du domaine β . b) - trempé à l'eau du domaine β , revenu 200 secondes à 100°C.
 c) - trempé à l'eau du domaine β , revenu 30 minutes à 100°C.



a

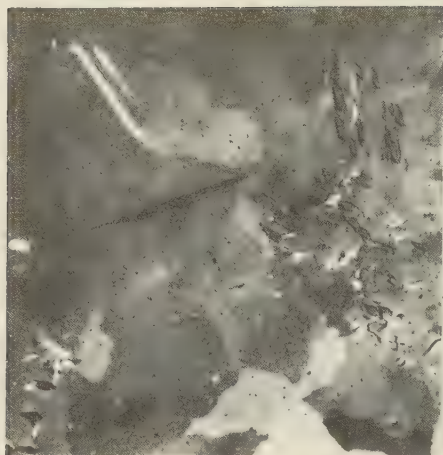


b

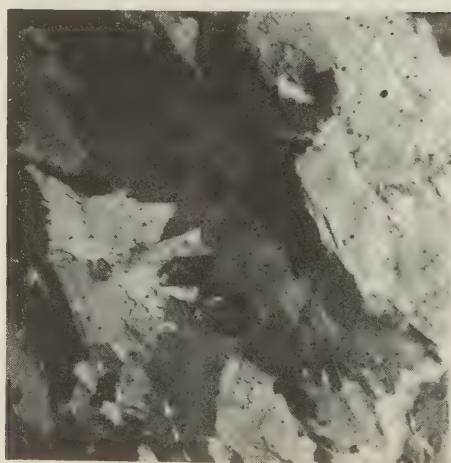


c

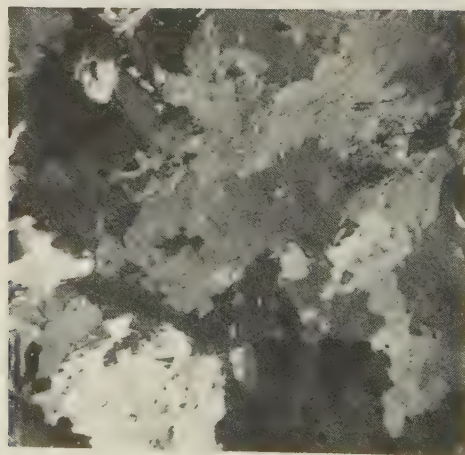
Fig. 39 - Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ au cours du revenu à 100°C d'un alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome trempé à l'eau du domaine β .
 a) - trempé à l'eau du domaine β . b) - trempé à l'eau du domaine β , revenu 10 s. à 155°C.
 c) - trempé à l'eau du domaine β , revenu 40 s. à 155°C.



a



b

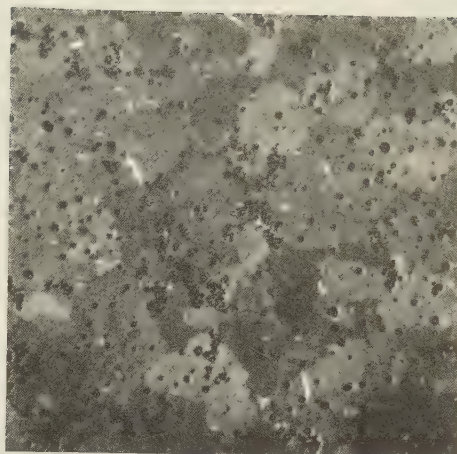


c

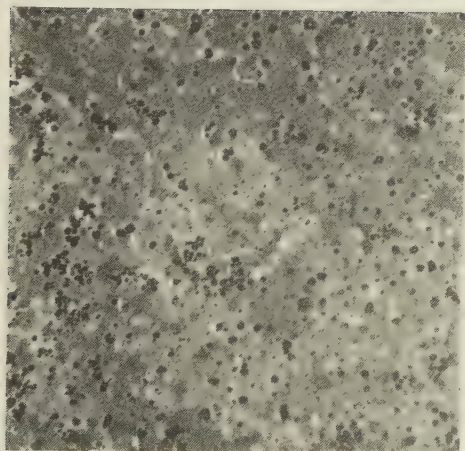
Fig. 40 - Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ au cours du revenu à 200°C d'un alliage uranium-chrome à 0,6 at. % de chrome trempé à l'eau du domaine β .
a) - revenu 5 s. à 200°C, b) - revenu 15 s. à 200°C, c) - revenu 35 s. à 200°C.



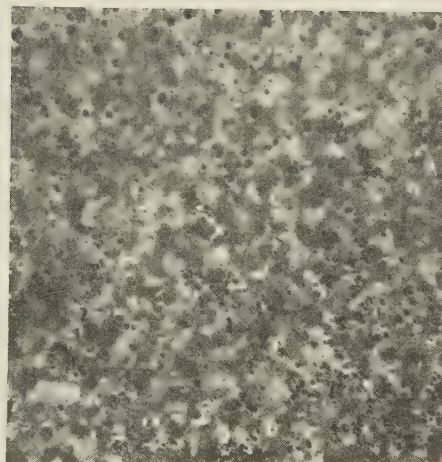
a



b



c



d

Fig. 41 - Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ au cours du revenu à 500°C d'un alliage uranium-chrome à 4 at. % de chrome trempé à l'eau du domaine β .

a) - trempé à l'eau depuis le domaine β . b) - trempé à l'eau depuis le domaine β , revenu 10 s. à 500°C. c) - trempé à l'eau depuis le domaine β , revenu 20 s. à 500°C. d) - trempé à l'eau depuis le domaine β , revenu 60 s. à 500°C.

Dans l'alliage à 4 atomes % de chrome la phase α apparaît aux joints des grains β comme un précipité ordinaire (figures 41b et surtout 41c). En lumière polarisée, une partie des cristaux α se détache nettement en blanc sur fond gris alors qu'une autre partie, plus difficile à discerner, apparaît en noir sur fond gris. Il est évident que d'autres cristaux dont l'orientation est intermédiaire ne présentent aucun contraste par rapport à la matrice. La micrographie de la figure 41 d qui correspond à la fin de la transformation justifie notre interprétation en mettant en évidence le fort contraste qui s'établit entre des cristaux α d'orientations différentes.

Tous ces caractères micrographiques sont spécifiques d'une transformation par germination et croissance. La comparaison des micrographies 41a et 41d montre l'affinement important de la microstructure qui accompagne la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Sur toutes les micrographies des alliages à 2 % et 4 % on observe des cristaux de chrome qui se sont probablement formés au cours de la solidification de l'alliage. Ils sont en effet répartis au hasard dans la masse de l'alliage et nulle part on ne retrouve le souvenir de la structure γ .

Par contre, dans les alliages dont la teneur est nettement inférieure à la solubilité du chrome en phase β nous n'avons jamais pu mettre en évidence de précipité de chrome même après la transformation complète de la phase β . La micrographie optique, la micrographie électronique effectuée soit sur répliques directes soit sur répliques d'extraction, la microdiffraction des électrons, la diffraction des rayons X par réflexion ne nous ont pas permis de déceler la moindre trace de chrome. Il faut cependant noter que les méthodes de réflexion de rayons X sont non destructives mais peu sensibles tandis que les procédés de recherche par examen microscopique ou par diffraction des électrons qui utilisent des répliques d'extraction sont probablement mal adaptées à l'extraction du chrome de la matrice d'uranium.

La micrographie montre de façon très nette que les alliages à 0,37 et 0,6 atomes % de chrome dont la teneur en chrome est très inférieure à la limite de solubilité dans la phase β subissent, aux températures comprises entre 50 et 300°C, une transformation du type bainitique alors que les alliages à 2 et 4 atomes % de chrome qui renferment toujours, même en phase β , un excès de chrome non dissous sont le siège d'une transformation avec germination et croissance. Cette différence de comportement doit être attribuée au fait que les alliages pauvres en chrome possèdent des courbes TTT formées de deux "C" situés l'un entre 100 et 400°C, l'autre entre 450 et 650°C alors que les alliages riches sont pratiquement caractérisés par un seul "C" compris entre 450 et 600°C (figure 31).

Le procédé de trempe suivie de revenu permet d'atteindre la branche inférieure du "C" inférieur dans le cas des alliages à 0,37 et 0,6 % de chrome et la branche inférieure du "C" unique dans le cas des alliages riches.

CONCLUSIONS

1 - Nous avons effectué, à l'aide d'un dilatomètre de très faible inertie, une étude systématique du revenu, à des températures comprises entre 50 et 300°C, de la phase β retenue par trempe à l'eau dans les alliages uranium-chrome à 0,37 et 0,6 atomes % de chrome et du revenu à des températures comprises entre 450 et 600°C des alliages à 2 et 4 atomes % de chrome. Nous avons tracé les courbes de début et de fin de transformation (courbes TTT) pour ces alliages. Les courbes que nous avons obtenues ont la même allure que celles que White avait tracées à la suite d'expériences de trempe étagée. Cependant la période d'incubation et la durée de la transformation sont nettement plus faibles dans le cas de la trempe suivie de revenu isotherme que dans celui de la trempe étagée.

2 - Nous avons constaté, au cours de cette étude, que la phase β est d'autant plus stable qu'elle est plus riche en chrome dans le cas des alliages dont la teneur en chrome est inférieure à la limite de solubilité de cet élément dans la phase β (alliages à 0,37 et 0,6 atomes % de chrome). Par contre la stabilité de la structure β est plus faible dans le cas de l'alliage à 4 atomes % de chrome que dans celui de l'alliage à 2 atomes % de chrome. Il semble que l'excès de chrome non dissous en phase β accélère la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

3 - La loi de transformation $I - x = \exp. - (kt)^n$ est suivie de façon très satisfaisante dans le domaine d'avancement x compris entre 0,1 et 0,95 pour toutes les compositions d'alliage que nous avons étudiées. Cependant l'exposant n est de l'ordre de 4 pour les alliages à 0,37 et 0,6 at. % de chrome.

On retrouve cette différence de comportement entre les alliages plus pauvres en chrome que la limite de solubilité en phase β et les alliages plus riches lorsqu'on considère d'une part les domaines de température de transformation par revenu, 50 - 300°C pour les alliages pauvres, 450-600°C pour les alliages riches, d'autre part les ordres de grandeur des énergies d'activation, soit respectivement, 14.000 et 35.000 cal./mole.

L'étude micrographique montre effectivement que les alliages pauvres subissent une transformation du type bainitique et les alliages riches une transformation par germination et croissance.

4 - Nous avons pu confirmer, de façon semi-quantitative, les résultats de cette étude cinétique effectuée par dilatométrie isotherme, en suivant l'apparition progressive des raies de Debye-Scherrer de la phase α au cours du revenu à différentes températures, de la phase β retenue par trempe. Cette méthode ne permet pas un enregistrement continu puisqu'elle nécessite des interruptions par trempe. Elle présente cependant l'avantage d'éliminer certains phénomènes parasites qui peuvent toujours troubler les variations de longueur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 DUWEZ C.P. - J.Appl. Physics 24, Nb2 février 1953
- 2 SALLER and ROUGH F.A. - AEC Report BMI 72, 1951
- 3 IVANOV O.S. et BADAJEVA T.A. - Conf. P, 2043, Genève 1958
- 4 DELAPLACE J. - Thèse Nancy, 1959
- 5 WHITE D.H. - J. of Metals, 1955, 7, II, 1221
- 6 BIGOT R. - Thèse Nancy 1962
- 7 BIGOT R. et FAIVRE R.-Rev. Metal. 53, 1956, n° 2, 131. C.R. Acad. Sc. 240, 1955, 774
- 8 FAIVRE R. et BIGOT R.-Symposium on production properties of alloy and special steels - Nat. Met. Lab. Jamesjedpur India 1958, 362
- 9 DONZE G. - Thèse Nancy, 1958
- 10 BIGOT R. - Bull. Soc. Chim. France (résumé), 1959, n° 10, 1446
- 11 COLLOT C. - Thèse Nancy, 1962
- 12 MISHIMA T., HASIGUTI R.R., KIMURA Y. - Proc. World Met. Congress 1950, Cleveland, Ohio, Amer. Soc. Metals 1951, 656
- 13 AUSTIN J.B. et RICKETT - Met. Tech, 5, 1938, TP 764 ; Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 135, 1939, 396
- 14 JOHNSON W.A. et MEHL R.R. - Trans. Amer. Ins. Min. Met. Eng. 135, 1939, 416
- 15 AVRAMI M. - J. Chem. Phys. 7, 1939, 1103; 8, 1940, 212, 9, 1941, 177
- 16 COOK M. et RICHARDS T. L. - J. Inst. Metals 73, 1947, 1
- 17 RADCLIFFE S.V. et ROLLASON E. C. - J. Iron Steel Inst. 191, 1, 1959 56.
- 18 VOLMER M. et WEBER A. - Z. Phys. Chemic. 119, 1926, 277.
- 19 BECKER R. et DORING W. - Ann. Phys. 24, 1935, 719.

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE
DU PHENOMENE DE PRECIPITATION DANS
LES ALLIAGES EN PHASE SOLIDE.

Vu et approuvé
Nancy, le 4 Juillet 1962
Le doyen de la Faculté des Sciences

M. ROUBAULT

Vu
et permis d'imprimer
Nancy, le 5 Juillet 1962
Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 157 — 1964

